

CHƯƠNG III : HỆ THỐNG BÀI TẬP VỀ TINH THỂ

III.1. Các dạng bài toán thường gặp

Dạng 1. Bài toán tính độ đặc khít

Bài tập ví dụ: (Kì thi chọn đội tuyển thi olympic hóa học quốc tế năm 2007)

Hãy chứng minh rằng phần thể tích bị chiếm bởi các đơn vị cấu trúc (các nguyên tử) trong mạng tinh thể kim loại thuộc các hệ lập phương đơn giản, lập phương tâm khối, lập phương tâm diện tăng theo tỉ lệ 1 : 1,31 : 1,42.

Hướng dẫn giải.

- Đối với mạng đơn giản:

+ Số nguyên tử trong 1 tế bào: $n = 8 \times 1/8 = 1$

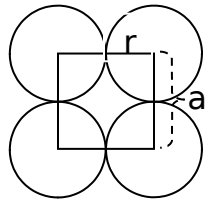
+ Gọi r là bán kính của nguyên tử kim loại, thể tích V_1 của 1 nguyên tử kim loại là:

$$V_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (1)$$

+ Gọi a là cạnh của tế bào, thể tích của tế bào là:

$$V_2 = a^3 \quad (2)$$

Trong tế bào mạng đơn giản, tương quan giữa r và a được thể hiện trên hình sau:



hay $a = 2r \quad (3)$.

Thay (3) vào (2) ta có: $V_2 = a^3 = 8r^3 \quad (4)$

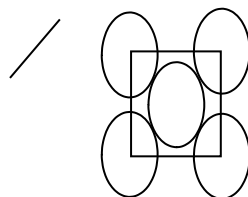
Phần thể tích bị chiếm bởi các nguyên tử trong tế bào là:

$$V_1/V_2 = \frac{4/3 \pi r^3}{8r^3} = \pi/6 = 0,5236$$

- Đối với mạng tâm khối:

+ Số nguyên tử trong 1 tế bào: $n = 8 \times 1/8 + 1 = 2$. Do đó $V_1 = 2 \times (4/3) \pi r^3$.

+ Trong tế bào mạng tâm khối quan hệ giữa r và a được thể hiện trên hình sau:



Do đó: $d = a\sqrt{3} = 4r$. Suy ra $a = 4r/\sqrt{3}$

Thể tích của tế bào:

$$V_2 = a^3 = 64r^3/3\sqrt{3}$$

Do đó phần thể tích bị chiếm bởi các nguyên tử trong tế bào là:

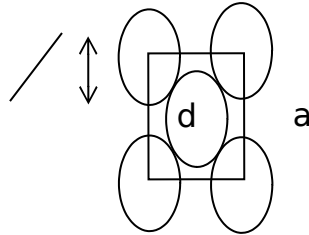
$$V_1 : V_2 = 8/3 \pi r^3 : 64r^3/3\sqrt{3} = 0,68$$

- Đối với mạng tâm diện:

+ Số nguyên tử trong 1 tế bào: $n = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$. Do đó thể tích của các nguyên tử trong tế bào là:

$$V_1 = 4 \times 4/3 \pi r^3$$

+ Trong tế bào mạng tâm diện quan hệ giữa bán kính nguyên tử r và cạnh a của tế bào được biểu diễn trên hình sau:



Từ đó ta có: $d = a\sqrt{2} = 4r$, do đó $a = 4r/\sqrt{2}$

Thể tích của tế bào: $V_2 = a^3 = 64r^3/2\sqrt{2}$

Phần thể tích bị các nguyên tử chiếm trong tế bào là:

$$V_1/V_2 = 16/3 \pi r^3 : 64r^3/2\sqrt{2} = 0,74$$

Như vậy tỉ lệ phần thể tích bị chiếm bởi các nguyên tử trong 1 tế bào của các mạng đơn giản, tâm khối và tâm diện tỉ lệ với nhau như $0,52 : 0,68 : 0,74 = 1 : 1,31 : 1,42$.

Dạng 2. Bài toán xác định bán kính nguyên tử

Bài tập ví dụ. (Kỳ thi chọn HSG Quốc Gia 2008)

Silic có cấu trúc tinh thể giống kim cương. Tính bán kính của nguyên tử silic. Cho khối lượng riêng của silic tinh thể bằng $2,33\text{g.cm}^{-3}$; khối lượng mol nguyên tử của Si bằng $28,1\text{g.mol}^{-1}$.

Hướng dẫn giải.

Trong cấu trúc kiểu kim cương (Hình bên) độ dài của liên kết C-C bằng $1/8$ độ dài đường chéo d của tế bào đơn vị (unit cell).

Mặt khác, $d = a\sqrt{3}$, với a là độ dài của cạnh tế bào.

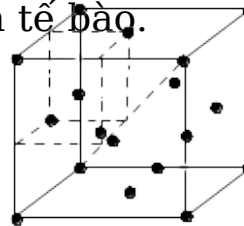
Gọi ρ là khối lượng riêng của Si.

Từ những dữ kiện của đầu bài ta có:

$$\rho = \frac{nM}{N \cdot a^3} = \frac{8 \cdot 28,1}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot a^3} = 2,33$$

suy ra: $a = [8 \cdot 28,1 / 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2,33]^{1/3} \text{ cm} = 5,43 \cdot 10^{-8}$.

$d = a\sqrt{3} = 9,40 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$; $r_{\text{Si}} = d : 8 = 1,17 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,117 \text{ nm}$



Dạng 3. Bài toán xác định khối lượng riêng.

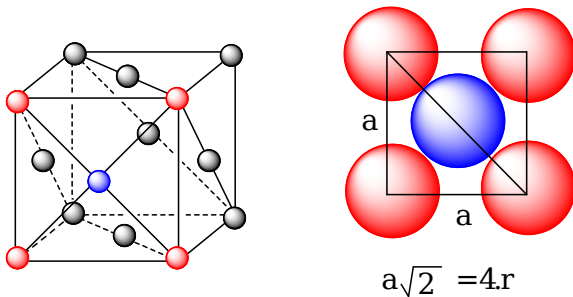
Bài tập ví dụ. Niken có cấu trúc mạng lập phương tâm diện.

- Nếu mỗi nguyên tử Ni có bán kính $1,24 \text{ \AA}$ thì chiều dài của mỗi cạnh của tế bào nguyên tố là bao nhiêu?
 - Tính khối lượng riêng của Ni (g/cm^3).
- Cho nguyên tử khối của Ni: 58,710 đvC.

Hướng dẫn giải.

- Chiều dài mỗi cạnh lập phương (chiều dài cạnh của tế bào nguyên tố)

Vì $BD = a\sqrt{2}$ nên $R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 1,24 \text{ \AA}$
 $a = 3,507 \text{ \AA}$



b. $1 \text{ đvC} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{6,02310^{23}} \approx 0,16610^{-23} \text{ gam}$

Trong mỗi tế bào tinh thể của Ni có 4 nguyên tử nên khối lượng 1 tế bào tinh thể bằng:

$$m = (58,710 \text{ đvC} \times 4) \times (0,16610^{-23}) = 38,983 \cdot 10^{-23} \text{ gam}$$

Vì cạnh hình lập phương là $3,507 \text{ \AA}$ nên thể tích 1 tế bào là:

$$V = (3,507 \cdot 10^{-8})^3 = 43,133 \cdot 10^{-24} (\text{cm}^3)$$

Khối lượng riêng của kim loại Ni được tính bằng cách lấy khối lượng 1 tế bào chia cho thể tích của tế bào:

$$\text{Khối lượng riêng của Ni} = \frac{3898310^{23}}{4313310^{24}} = \mathbf{9,038 \text{ gam /cm}^3}.$$

Cũng có thể tính bằng cách sau:

$$\text{Thể tích 1 nguyên tử Ni} = \frac{4}{3} \pi (1,2410^{-8})^3 = 7,98210^{-24} \text{ cm}^3$$

Thể tích tinh thể có chứa 1 nguyên tử Ni = $(7,982 \cdot 10^{-24}) \times$

$$\frac{100}{74} = 1078610^{-24} \text{ cm}^3$$

Khối lượng 1 nguyên tử Ni = $58,710 \times (0,166 \cdot 10^{-23}) = 9,746 \cdot 10^{-23}$ (gam)

Khối lượng riêng của Ni là:

$$= \frac{9,746 \cdot 10^{-23}}{1074810^{-24}} = \mathbf{9,036 \text{ gam/cm}^3}$$

Ghi chú: Khối lượng riêng của Ni:

Phương pháp Ronghen	Phương pháp picnomet	Phương pháp đã tính ở trên
8,897g/cm ³	8,963g/cm ³	9,036g/cm ³

Dạng 4. Bài toán xác định cấu trúc mạng tinh thể.

Bài tập ví dụ 1. Al kết tinh theo mạng lập phương có cạnh $4,05 \text{ \AA}$, khối lượng riêng của Al là $2,70 \text{ g/cm}^3$. Hãy cho biết Al kết tinh theo loại mạng tinh thể nào? (Al = 26,982 đvC).

Hướng dẫn giải.

Đặt a là số nguyên tử Al có trong 1 tế bào nguyên tố. Ta có:

Khối lượng 1 nguyên tử Al = $26,982 \text{ đvC} \times 0,166 \cdot 10^{-23} = 4,479 \cdot 10^{-23} \text{ gam}$.

Thể tích 1 tế bào tinh thể Al = $(4,05 \cdot 10^{-8})^3 = 66,430 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Khối lượng riêng của tinh thể Al = $\frac{(4,479 \cdot 10^{-23})}{(66,430 \cdot 10^{-24})} \times a = 2,70 \rightarrow a \approx 4$.

Vậy Al kết tinh theo mạng lập phương tâm diện.

Bài tập ví dụ 2. (bài tập tương tự)

Pb có khối lượng riêng là $11,34 \text{ g/cm}^3$ ở 20°C . Khối lượng mol của Pb là $207,21 \text{ g/mol}$. Trong tinh thể nguyên tử Pb có số phối trí là 12.

a. Tính r_{Pb} .

b. Hỏi Pb kết tinh theo loại mạng tinh thể nào biết rằng thể tích mỗi tế bào tinh thể là $11,837 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$?

Dạng 5. Bài toán xác định số Avogadro (N_A).

Bài tập ví dụ 1. (Kì thi chọn đội tuyển thi olympic hóa học quốc tế năm 2008)

Thực nghiệm cho biết ở pha rắn, vàng (Au) có khối lượng riêng là $19,4 \text{ g/cm}^3$ và có mạng lưới lập phương tâm diện. Độ dài cạnh của ô mạng đơn vị là $4,070 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Khối lượng mol nguyên tử của Au là $196,97 \text{ g/mol}$.

1. Tính phần trăm thể tích không gian trống trong mạng lưới tinh thể của Au.

2. Xác định trị số của số Avogadro.

Hướng dẫn giải

a) Cạnh hình lập phương = a, khoảng cách hai đỉnh kề nhau:

$$a = 4,070 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Khoảng cách từ đỉnh đến tâm mặt lập phương là nửa đường chéo của mỗi mặt vuông:

$$\frac{1}{2} (a\sqrt{2}) = a/\sqrt{2} < a$$

đó là khoảng cách gần nhất giữa hai nguyên tử bằng hai lần bán kính nguyên tử Au.

$$4,070 \cdot 10^{-10} \text{ m} : \sqrt{2} = 2,878 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 2r$$

$$\square \quad r : \text{bán kính nguyên tử Au} = 1,439 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\square \quad \text{Mỗi ô mạng đơn vị có thể tích} = a^3 = (4,070 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3 = 67,419143 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

và có chứa 4 nguyên tử Au.

Thể tích 4 nguyên tử Au là 4 nguyên tử x $\frac{4}{3}$

$$= 4 \cdot \frac{4}{3} (3,1416) (1,439 \cdot 10^{-10})^3$$

$$= 49,927 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$\text{Độ đặc khít} = (49,927 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3) / (67,419 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3) = 0,74054 = 74,054\%$$

$$\text{Độ trống} = 100\% - 74,054\% = 25,946\%$$

b) Tính số Avogadro

* 1 mol Au = N_A nguyên tử Au có khối lượng 196,97 gam

$$1 \text{ nguyên tử Au có khối lượng} = \frac{196,97 \text{ g}}{N_A \text{ ng.tu}}$$

$$\text{Tỉ khối của Au rắn: } d(\text{Au}) = 19,4 \text{ g/cm}^3 = \frac{\text{khlg1ngtuAu}}{\text{Vo mạng}} = \frac{4 \cdot 196,97}{N_A \cdot a^3}$$

$$19,4 \text{ g/cm}^3 = 4 \text{ nguyên tử x } \frac{196,97}{N_A \text{ ng.tu}} \times \frac{1}{67,419 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3}$$

$$\Rightarrow N_A = 6,02386 \cdot 10^{23}$$

Bài tập ví dụ 2. (Olympic Hóa Học Quốc Tế 41 - IChO 41st - Tháng 7 - 2009)

Ô mạng cơ sở là đơn vị cấu trúc nhỏ nhất được lặp lại trong cấu trúc tinh thể. Phương pháp nhiễu xạ tia X cho biết rằng ô mạng cơ sở của tinh thể vàng có cấu trúc lập phương tâm diện (tức là tâm của mỗi nguyên tử nằm ở các đỉnh của hình lập phương và tâm điểm của mỗi mặt). Cạnh của ô mạng bằng 0,408 nm.

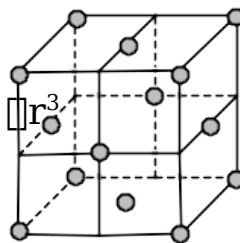
a) Vẽ phác thảo một ô mạng cơ sở và tính xem mỗi ô mạng chứa bao nhiêu nguyên tử

b) Khối lượng riêng của vàng là $1,93 \cdot 10^4 \text{ kg.m}^{-3}$. Hãy tính thể tích và khối lượng của ô mạng lập phương cơ sở.

c) Tính khối lượng của một nguyên tử vàng và số Avogadro. Cho nguyên tử khối của vàng là 196,97.

Bài tập ví dụ 3. Bán kính của ion K^+ và ion Cl^- là 1,33 và 1,82 Å⁰. Khối lượng riêng tinh thể KCl là $1,984 \text{ g/cm}^3$. Hãy tính số Avôgadrô (A)

(K = 39,102 đvC, Cl = 35,453 đvC)



Dạng 6. Bài toán giải thích tính chất vật lý.

Bài tập ví dụ. Vì sao Li và Ag đều có 1 electron hóa trị (ns^1) nhưng độ dẫn điện của Ag lại cao hơn độ dẫn điện của Li.

Vì sao Cu có độ dẫn điện thấp hơn Ag (1,037 lần), nhưng lại cao hơn Au (1,437 lần)?

Hướng dẫn giải

a. Li và Ag đều có 1 electron hóa trị là $2s^1$ và $5s^1$, vùng hóa trị chưa được lấp đầy, nên electron hóa trị có khả năng biến vị vào các obitan còn trống, nên đều có khả năng dẫn điện hình. Tuy nhiên, Ag có khả năng dẫn điện cao hơn Li (gấp 5,27 lần) do 2 nguyên nhân chủ yếu sau đây:

- Số nguyên tử kim loại trong 1 đơn vị thể tích tinh thể.
- Khả năng biến vị của electron hóa trị.

* Kim loại Li kết tinh theo mạng lập phương tâm khối, thể tích các nguyên tử kim loại chỉ chiếm 78% thể tích của tinh thể; bán kính nguyên tử của Li = $1,55 \text{ \AA}$, do đó thể tích nguyên tử Li là:

$$V_{\text{nguyên tử Li}} = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (1,55 \cdot 10^{-8})^3 = 15,59 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

Số nguyên tử Li trong 1 cm^3 tinh thể = $\frac{1 \text{ cm}^3}{15,59 \cdot 10^{-24}} \times \frac{68}{100} = 4,36 \cdot 10^{22}$ nguyên tử.

* Kim loại Ag lại kết tinh theo mạng lập phương tâm diện, thể tích nguyên tử kim loại chiếm 74% thể tích tinh thể, bán kính nguyên tử Ag = $1,44 \text{ \AA}$, do đó thể tích nguyên tử Ag là:

$$V_{\text{nguyên tử Ag}} = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (1,44 \cdot 10^{-8})^3 = 12,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

Số nguyên tử Ag trong 1 cm^3 tinh thể = $\frac{1 \text{ cm}^3}{12,5 \cdot 10^{-24}} \times \frac{74}{100} = 5,9 \cdot 10^{22}$ nguyên tử.

Vậy trong 1 đơn vị thể tích tinh thể, số nguyên tử trong tinh thể Ag cao hơn trong tinh thể Li.

* Mặt khác, trong nguyên tử Ag còn có các obitan $5d^0$ và $5f^0$ còn trống, tạo điều kiện thuận lợi cho sự biến vị của các electron hóa trị, do đó Ag có khả năng dẫn điện cao hơn Li.

b. Cả 3 kim loại đều có 1 electron hóa trị là ns^1 , đều kết tinh theo mạng lập phương tâm diện, có bán kính nguyên tử là:

$$r_{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$$

$$r_{Ag} = 1,44 \text{ \AA}$$

$$r_{Au} = 1,44 \text{ \AA}$$

do đó trong đơn vị thể tích số hạt mang điện tích của Cu là $8,428 \cdot 10^{22}$, còn của Ag và Au là $5,9 \cdot 10^{22}$. Vậy xét về số hạt mang điện tích, Cu có khả năng dẫn điện cao hơn Ag và Au

Tuy nhiên, với Ag, cấu hình $4d^{10}$ có tính bền vững tương đối, cấu hình đó đã được hình thành từ nguyên tố đứng trước Ag là Pd ($4d^{10} .5s^0$). Vì vậy khả năng chuyển electron hóa trị $5s^1$ của Ag sang vùng dẫn sẽ thuận lợi hơn.

Với Cu và Au, mặc dù phân lớp $(n-1)$ đã được điền đầy đủ số electron, nhưng cấu trúc đó chưa phải hoàn toàn bền vững, năng lượng ở các phân mức $(n-1)d$ và ns khác nhau không nhiều nên có thể 1 electron ở phân lớp $(n-1)d$ chuyển sang vùng ns , làm cho vùng ns được lấp đầy, do đó Cu và Au có tính dẫn điện kém hơn Ag. Mặt khác, số hạt mang điện của Cu cao hơn số hạt mang điện của Au nên Cu có tính dẫn điện cao hơn Au.

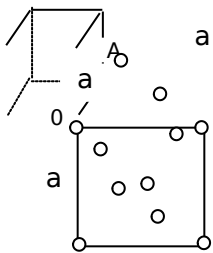
III.2. Hệ thống bài tập chia theo các loại mạng tinh thể.

III.2.1. Bài tập về tinh thể kim loại.

Bài 1. Xác định hệ thức liên hệ giữa bán kính nguyên tử và các cạnh của tế bào sơ đẳng trong các mạng tinh thể kim loại: lập phương tâm mặt, 6 phương khít nhất, lập phương tâm khối?

Hướng dẫn giải

a) Lập phương tâm mặt:



Các nguyên tử ở tâm mặt tiếp xúc với các nguyên tử ở đỉnh:

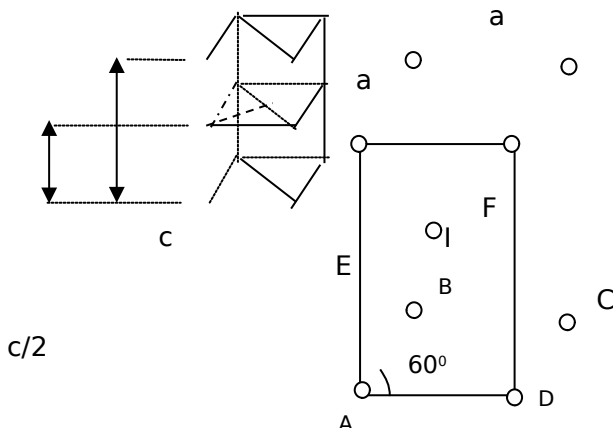
Ta có: $AB = a$ (hằng số mạng).

$$BD^2 = 2a^2 \quad BD = a\sqrt{2}$$

Mặt khác: $BD = 4r$

$$r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

b) Sáu phương khít nhất:



Hai hạt A, B tiếp xúc nhau:

$$r = \frac{a}{2}$$

Ta có: IABD là tứ diện đều nên $IA = a = 2r$

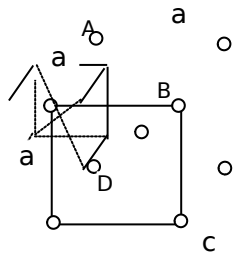
Mặt khác $EF = a$.

$$EI = EF = a$$

$$\text{mà } EA = a \quad c = 4r$$

Tế bào sơ đẳng 6 phương khít nhất.

c) Lập phương tâm khối:



Hạt ở tâm khối lập phương tiếp xúc với tám hạt ở tám đỉnh.

$$AC = 4r \quad (1)$$

$$\text{Mặt khác: } AB = AC = \quad (2)$$

$$\text{Từ (1) và (2) } r = a.$$

Bài 2. Tính độ đặc khít của các cấu trúc tinh thể kim loại? (Lập luận trên một tế bào cơ bản).

Hướng dẫn giải

a) Lập phương tâm mặt (xem hình vẽ ở bài tập 3.12a):

Số đơn vị cấu trúc trên một tế bào cơ bản:

$$n = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ (hạt)}.$$

Ta có thể tích của một hạt nguyên tử :

$$V_h = 4/3\pi r^3.$$

$$\text{Mà: } r = a \frac{\sqrt{2}}{4} \text{ (bài tập 2.12).}$$

$$\Rightarrow V_h = \frac{4}{3}\pi \left(a \frac{\sqrt{2}}{4} \right)^3.$$

Ta có thể tích của một tế bào cơ bản: $V_{tb} = a^3$.

Như vậy, độ đặc khít của tinh thể lập phương mặt tâm là:

$$P = \frac{n \cdot V_h}{V_{tb}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot \left(a \frac{\sqrt{2}}{4} \right)^3}{a^3} = \pi \frac{\sqrt{2}}{6} = 0,74.$$

Giá trị này cho chúng ta biết độ đặc khít của mạng tinh thể lập phương tâm mặt là 74%, độ rỗng 26%.

b) 6 phương khít nhất (xem hình vẽ ở bài tập 3.12b):

-Nguyên tử A là chung của 12 tế bào cơ bản, vì góc $\angle BAD = 60^\circ$, vậy A đóng góp là 1/12; C cũng thế.

- Nguyên tử D là chung của 6 tế bào cơ bản, vì góc $\angle ADC = 120^\circ$, vậy D đóng góp là $1/6$; B cũng thế.

- Nguyên tử ở giữa tế bào đóng góp là 1.

Như vậy, số đơn vị cấu trúc 1 tế bào cơ bản là:

$$n = 1 + 2(2 \times 1/12 + 2 \times 1/6) = 2 \text{ (hạt)}.$$

$$\Rightarrow V_{2h} = 2 \times 4/3\pi r^3 = 8/3\pi r^3.$$

Mặt khác, ta tính được diện tích ABCD:

$$S = a.EF = a^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\Rightarrow V_{tb} = S.c = a^3 \cdot \sqrt{2}.$$

Như vậy, độ đặc khít của mạng tinh thể 6 phương khít nhất là:

$$P = \frac{V_{2h}}{V_{tb}} = 8 \cdot \frac{\pi r^3}{3 \cdot a^3 \cdot \sqrt{2}}.$$

Mà $r = a/2$ (bài tập 2.12b).

$$\Rightarrow P = \frac{8 \cdot \pi \cdot \frac{a^3}{8}}{3 \cdot a^3 \sqrt{2}} = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} = 0,74.$$

Tức là độ rỗng của tế bào đạt 26%.

c) Lập phương tâm khối (xem hình vẽ ở bài tập 3.12c):

Số hạt trong một tế bào cơ bản:

$$n = 8 \cdot 1/8 + 1 = 2 \text{ hạt}.$$

$\Rightarrow$ thể tích 2 hạt trong tế bào cơ bản:

$$V_{2h} = \frac{8}{3}\pi r^3.$$

$$\text{Mà: } r = a \frac{\sqrt{3}}{4} \quad (\text{bài tập 2.12c}).$$

$$\Rightarrow P = \frac{V_{2h}}{V_{tb}} = \frac{\pi a^3 \sqrt{3}}{8 a^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} = 0,68.$$

Nghĩa là hạt chiếm 68% thể tích tế bào cơ bản còn 32% là lỗ trống.

Bài 3. Nguyên tố sắt α kết tinh trong mạng lập phương nội tâm và có tỷ khối $d = 7,95 \text{ g/cm}^3$. Hãy tính:

a) Khối lượng một tế bào sơ đẳng?

b) Cạnh của tế bào sơ đẳng. Cho $Fe = 56 \text{ g.mol}^{-1}$.

Hướng dẫn giải

a) Trong mạng lập phương nội tâm mỗi tế bào cơ bản chứa 2 nguyên tử sắt. Do đó khối lượng của mỗi tế bào cơ bản là:

$$m = \frac{2.56}{6,023 \cdot 10^{23}} = 186.10^{-23}(\text{g}).$$

b) Ta có : $d = \frac{m}{V} \Leftrightarrow V = \frac{m}{d} = \frac{186.10^{-23}}{7,95} = 234.10^{-24}(\text{cm}^3).$

Mà: $V = a^3 \Rightarrow a = 2,85 \text{ \AA}.$

Bài 4. Sắt α kết tinh trong mạng lưới lập phương nội tâm, nguyên tử Fe có bán kính $r = 1,24 \text{ \AA}.$ Hãy tính cạnh a của tế bào sơ đẳng và tỷ khối d của Fe- α ?

Đáp số: $a = 2,85 \text{ \AA}; d = 7,95 \text{ g.cm}^{-3}.$

Bài 5. Cho hằng số mạng tinh thể của các tế bào lập phương của hai cấu trúc tinh thể Fe:

$a = 0,286 \text{ nm},$ đối với Fe- α (hệ lập phương tâm khối).

$a = 0,356 \text{ nm},$ đối với Fe- γ (hệ lập phương tâm mặt).

a) Tính bán kính nguyên tử sắt trong mỗi loại cấu trúc trên?

b) Tính tỷ trọng của Fe- α và Fe- γ ?

Đáp số: $r_{\alpha} = 0,124 \text{ nm}, d_{\alpha} = 7,95 \text{ g.cm}^{-3}.$

$r_{\gamma} = 0,126 \text{ nm}, d_{\gamma} = 8,24 \text{ g.cm}^{-3}.$

Bài 6. Bán kính nguyên tử Na bằng $0,186 \text{ nm}.$ Tính tỷ trọng của Na rắn? Cho $\text{Na} = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$ và tinh thể là lập phương tâm khối.

Đáp số: $d_{\text{Na}} = 0,96 \text{ g.cm}^{-3}.$

Bài 7. Tính cạnh a của tế bào sơ đẳng của tinh thể đồng (hệ lập phương tâm mặt) mà tỷ trọng $d = 8,96 \text{ g.cm}^{-3}.$ Từ đó, suy ra bán kính nguyên tử đồng? Cho $\text{Cu} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}.$

Đáp số: $a = 0,361 \text{ nm}; r = 0,128 \text{ nm}.$

Bài 8. Magiê kết tinh trong mạng lưới lục phương đặc khít .

Cho $a = b = 0,32 \text{ nm}.$ Tính chiều cao c của tế bào lục phương? Từ đó, tính khối lượng riêng của Mg? Cho $\text{Mg} = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}.$

Đáp số: $c = 0,523 \text{ nm}; d = 1,72 \text{ g.cm}^{-3}.$

Bài 9. Tính bán kính gần đúng của Fe và Au ở $20^{\circ}\text{C}?$ Biết ở nhiệt độ đó, khối lượng riêng của Fe là $7,87 \text{ g.cm}^{-3};$ của Au là $19,32 \text{ g.cm}^{-3}$ (Với giả thiết trong tinh thể các nguyên tử Fe và Cu có dạng hình cầu chiếm 74% thể tích tinh thể, phần còn lại là các khe rỗng giữa các quả cầu). Biết $\text{Fe} = 55,85 \text{ g.mol}^{-1}, \text{Au} = 196,97 \text{ g.mol}^{-1}.$

Đáp số: $r_{\text{Fe}} = 1,28 \text{ \AA}; r_{\text{Au}} = 1,44 \text{ \AA}.$

Bài 10. Vanadi (V) có cấu trúc tinh thể lập phương tâm khối với d bằng $6,1\text{g.cm}^{-3}$. Tìm bán kính của V? Cho $V = 50,94\text{g.mol}^{-1}$.

Đáp số: $r = 1,31 \text{ \AA}$.

Bài 11. Coban (Co) kết tinh theo kiểu mạng tinh thể 6 phương đặc khít với cạnh $c = 4,08 \text{ \AA}$. Tính cạnh a của ô mạng cơ bản, bán kính nguyên tử Co và khối lượng riêng của nó? Biết $\text{Co} = 58,93\text{g.mol}^{-1}$.

Đáp số: $a \approx 2,50 \text{ \AA}$; $r \approx 1,25 \text{ \AA}$; $d = 8,86\text{g.cm}^{-3}$.

Bài 12. Tinh thể Scandi (Sc) có dạng 6 phương đặc khít với cạnh $a = 3,31 \text{ \AA}$, $c = 5,27 \text{ \AA}$. Tính khối lượng riêng của kim loại? Biết: $\text{Sc} = 44,95\text{g.mol}^{-1}$.

Đáp số: $2,98\text{g.cm}^{-3}$.

Bài 13. Titan, Ziriconi và Hafni đều có cấu trúc 6 phương đặc khít với cạnh c của ô mạng cơ bản lần lượt là: $4,68 \text{ \AA}$; $5,15 \text{ \AA}$; $5,05 \text{ \AA}$. Tính bán kính nguyên tử của các kim loại đó?

Đáp số: $r_{\text{Ti}} = 1,43 \text{ \AA}$; $r_{\text{Zr}} = 1,58 \text{ \AA}$; $r_{\text{Hf}} = 1,55 \text{ \AA}$.

Bài 14. Vanadi, niobi, tantali đều kết tinh dưới dạng lập phương tâm khối với cạnh a lần lượt là: $3,03 \text{ \AA}$; $3,30 \text{ \AA}$; $3,30 \text{ \AA}$. Tìm bán kính nguyên tử của các kim loại đó?

Đáp số: $r_{\text{V}} = 1,31 \text{ \AA}$; $r_{\text{Nb}} = 1,43 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ta}} = 1,43 \text{ \AA}$.

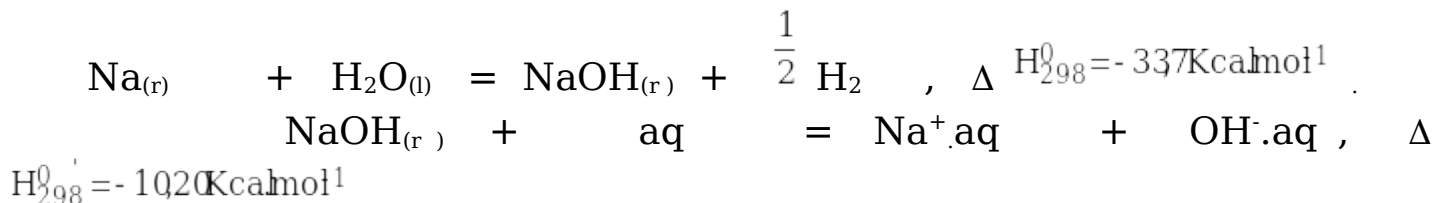
Bài 15. Nếu thừa nhận rằng nguyên tử Ca, Cu đều có dạng hình cầu xếp đặc khít bên cạnh nhau thì thể tích chiếm bởi các nguyên tử kim loại chỉ bằng 74% so với toàn bộ khối tinh thể. Tính bán kính nguyên tử Ca, Cu? Biết khối lượng riêng (ở đktc) của chúng ở thể rắn tương ứng là $1,55$; $8,96\text{g.cm}^{-3}$.

Đáp số: $r_{\text{Ca}} = 1,97 \text{ \AA}$; $r_{\text{Cu}} = 1,28 \text{ \AA}$.

Bài 16. Cho $d_{\text{Cu}} = 8,96\text{g.cm}^{-3}$, cạnh a của tế bào lập phương Cu là $0,361\text{nm}$. Tính số đơn vị cấu trúc trong một ô cơ bản. Từ đó, suy ra kiểu cấu trúc của Cu?

Đáp số: $n = 4$, mạng lập phương tâm diện.

Bài 17. Tính nhiệt hoà tan trong nước của kim loại Na. Biết :



Đáp số: $\Delta H_{ht} = -43,90 \text{ Kcal.mol}^{-1}$.

Bài 18. Một đơn tinh thể vàng hình lập phương tâm diện cạnh $h = 1,000 \text{ cm}$. Khi chiếu tia X có bước sóng $154,05 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ ($154,05 \text{ pm}$) vào tinh thể đó, thực nghiệm cho thấy góc nhiễu xạ bậc 2 bằng $22,20^\circ$. Biết:

$$Au = 196,97 \text{ g.mol}^{-1}.$$

- a) Tính số nguyên tử Au trong hình lập phương đó?
- b) Tính khối lượng của tế bào cơ bản?
- c) Tính khối lượng riêng của Au?

Hướng dẫn giải

a) Theo phương trình Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \text{ với } n = 2, d = a.$$

$$\Rightarrow d = a = \frac{2\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1540510^{-12}}{\sin 22,2} = 4,07710^{-10} \text{ m}.$$

$\Rightarrow$ Thể tích của một tế bào cơ bản:

$$V = a^3 = 6,777 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3.$$

$$\text{Số tế bào trong một cm}^3: n = \frac{10^6}{6,77710^{-29}} = 1,47610^{22}.$$

$$\text{Số nguyên tử vàng trong một cm}^3: N_{Au} = 1,476 \cdot 10^{22} \cdot 4 \approx 6 \cdot 10^{22}.$$

b) Khối lượng một nguyên tử vàng:

$$m = \frac{196,97}{6,02310^{23}} = 3,27110^{-22} \text{ g}.$$

$\Rightarrow$ khối lượng một tế bào sơ đẳng:

$$m_{tb} = 4 \cdot 3,271 \cdot 10^{-22} = 1,308 \cdot 10^{-21} \text{ g}.$$

c) Khối lượng riêng của vàng:

$$d = \frac{1,308 \cdot 10^{-21} \cdot 1,476 \cdot 10^{22}}{6,777 \cdot 10^{-29}} = 19,31 \text{ g.cm}^{-3}.$$

Bài 19. Trong tinh thể sắt α các nguyên tử C có thể chiếm tâm các mặt của ô mạng tinh thể.

a) Bán kính kim loại Fe - α là $1,24 \text{ \AA}$. Tính độ dài cạnh a của ô cơ sở?

b) Bán kính cộng hoá trị của C là: $0,77 \text{ \AA}$. Hỏi độ dài cạnh a sẽ tăng lên bao nhiêu khi Fe - α có chứa C so với cạnh a khi Fe nguyên chất?

c) Tính tương tự cho Fe- γ (lập phương tâm mặt), biết các nguyên tử C có thể chiếm tâm của ô mạng cơ sở và bán kính nguyên tử Fe- $\gamma = 1,26 \text{ \AA}$.

Có thể rút ra kết luận gì về khả năng xâm nhập của C vào hai loại tinh thể Fe trên?

Đáp số:

$$a) a = \frac{4r}{\sqrt{3}} = 2,86 \text{ \AA}.$$

$$b) \text{Độ tăng của cạnh } a: (1,24 + 0,77).2 - 2,86 = 1,16 \text{ \AA}.$$

$$c) a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = 3,56 \text{ \AA}.$$

$$\text{Độ tăng cạnh } a \text{ là: } (1,26 + 0,77).2 - 3,56 = 0,5 \text{ \AA}.$$

Kết luận: Khả năng xâm nhập của C vào Fe- α khó hơn vào Fe- γ . Do đó, độ hoà tan của C trong Fe- α nhỏ hơn trong Fe- γ .

Bài 20. Đồng kết tinh theo kiểu lập phương tâm diện.

a. Tính cạnh của hình lập phương của mạng tinh thể và khoảng cách ngắn nhất giữa hai tâm của hai nguyên tử đồng trong mạng, biết nguyên tử đồng có bán kính bằng $1,28 \text{ \AA}$.

b. Tính khối lượng riêng của đồng theo g/cm^3 . Cho $\text{Cu} = 64$.

Hướng dẫn giải.

Bán kính nguyên tử Cu là: $r = 1,28 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

Từ công thức: $4r = a\sqrt{2} \rightarrow a = 4r / \sqrt{2} = (4 \cdot 1,28 \cdot 10^{-8}) / 1,41 = 3,63 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

Khoảng cách ngắn nhất giữa 2 tâm của hai nguyên tử đồng trong mạng.

$$2r = 2,56 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Khối lượng riêng: $D = (n \cdot M) / (N_A \cdot V_{\text{tế bào}}) = 8,896 \text{ g/cm}^3$.

Bài 21. (Kỳ thi chọn HSG Quốc Gia 2009)

Máu trong cơ thể người có màu đỏ vì chứa hemoglobin (chất vận chuyển oxi chứa sắt). Máu của một số động vật nhuỷễn thể không có màu đỏ mà có màu khác vì chứa một kim loại khác (**X**). Tế bào đơn vị (ô mạng cơ sở) lập phương tâm diện của tinh thể **X** (hình bên), có cạnh bằng $3,62 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Khối lượng riêng của nguyên tố này là 8920 kg/m^3 .

a. Tính thể tích của các nguyên tử trong một tế bào và phần trăm thể tích của tế bào bị chiếm bởi các nguyên tử.

b. Xác định nguyên tố **X**.

Hướng dẫn giải.

a. Trong 1 tế bào đơn vị của tinh thể **X** (mạng lập phương tâm diện) có 4

đơn vị cấu trúc, do đó thể tích bị chiếm bởi 4 nguyên tử **X** là: $V_{\text{nt}} = 4 \times \frac{4}{3} \pi r^3$
(1)

Mặt khác, trong tế bào lập phương tâm diện, bán kính r của nguyên tử **X** liên quan với độ dài a của cạnh tế bào bằng hệ thức: $4r = a\sqrt{2}$ hay $r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$ (2)

Thay (2) vào (1) và áp dụng số, tính được: $V_{nt} = 3,48.10^{-23} \text{ cm}^3$

Thể tích của tế bào: $V_{tb} = a^3 = (3,62.10^{-8})^3 = 4,70.10^{-23} \text{ (cm}^3\text{)}$

Như vậy, phần trăm thể tích của tế bào bị chiếm bởi các nguyên tử là:

$$(V_{nt}:V_{tb}) \times 100\% = (3,48.10^{-23} : 4,70.10^{-23}) \times 100\% = 74\%$$

b. Từ: $\rho = \frac{nM}{NV} \rightarrow M = \rho \frac{NV}{n} = 8,92 \times 6,02.10^{23} \times \frac{4,7.10^{-23}}{4} = 63,1 \text{ (g/mol)}$

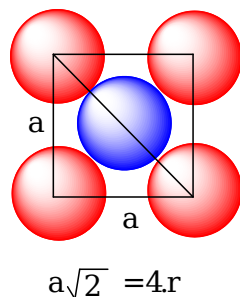
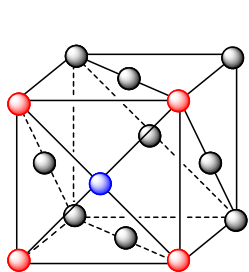
Nguyên tố **X** là đồng (Cu).

Bài 22. (HSG QG 2007) Thực nghiệm cho biết ở pha rắn, vàng (Au) có khối lượng riêng là $19,4 \text{ g/cm}^3$ và có mạng lưới lập phương tâm diện. Độ dài cạnh của ô mạng đơn vị là $4,070.10^{-10} \text{ m}$. Khối lượng mol nguyên tử của vàng là: $196,97 \text{ g/mol}$.

1. Tính phần trăm thể tích không gian trống trong mạng lưới tinh thể của vàng.

2. Xác định trị số của số Avogadro.

Hướng dẫn giải



- Số nguyên tử trong 1 ô cơ sở:

$$8.1/8 + 6.1/2 = 4.$$

- Bán kính nguyên tử Au:

$$4.r = a\sqrt{2} \rightarrow r = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 1,435.10^{-8} \text{ cm}$$

Thể tích bị chiếm bởi các nguyên tử:

$$V_{\text{nguyên tử}} = 4/3.\pi.r^3 = 4.4/3.3,14.(1,435.10^{-8})^3 = 5.10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Thể tích 1 ô đơn vị:

$$V_{1\text{ô}} = a^3 = (4,070.10^{-8})^3 = 6,742.10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Phần trăm thể tích không gian trống:

$$(V_{1\text{ô}} - V_{\text{nguyên tử}}).100 / V_{\text{nguyên tử}} = 26\%.$$

Trị số của số Avogadro: $N_A = (n.M) / (D.V_0) = 6,02.10^{23}$.

Bài 23. Xác định khối lượng riêng của Na, Mg, K.

Hướng dẫn giải

Xác định khối lượng riêng của các kim loại trên theo công thức:

$D = \frac{3.M.P}{4\pi r^3.N_A}$ Sau đó điền vào bảng và so sánh khối lượng riêng của các kim loại đó, giải thích kết quả tính được.

Kim loại	Na	Mg	Al
Nguyên tử khối (đv.C)	22,99	24,31	26,98
Bán kính nguyên tử ($\text{\AA}$)	1,89	1,6	1,43
Mạng tinh thể	Lptk	Lpck	Lptm
Độ đặc khít	0,68	0,74	0,74
Khối lượng riêng lý thuyết (g/cm^3)	0,919	1,742	2,708
Khối lượng riêng thực nghiệm (g/cm^3)	0,97	1,74	2,7

Nhận xét: Khối lượng riêng tăng theo thứ tự: $D_{\text{Na}} < D_{\text{Mg}} < D_{\text{Al}}$. Là do sự biến đổi cấu trúc mạng tinh thể kim loại, độ đặc khít tăng dần và khối lượng mol nguyên tử tăng dần.

III.2.2. Bài tập về tinh thể ion.

Bài 24. So sánh tinh thể kim loại và tinh thể ion?

Bài 25. Cho biết một số tính chất vật lý của các tinh thể ion sau:

Chất	NaF	MgO	CaO	SrO	BaO
Độ cứng(kim cương =10)	3,2	6,5	4,5	3,5	3,3
Nhiệt độ nóng chảy($^{\circ}\text{C}$)	990	2800	2580	2430	1920

Bài 26. Giải thích sự biến đổi của các tính chất vật lý, biết khoảng cách ngắn nhất r_0 giữa các ion:

Chất NaF MgO CaO SrO BaO

r_0 ($\overset{0}{\text{\AA}}$) 2,310 2,106 2,405 2,580 2,762

Bài 27. Cho biết nhiệt độ nóng chảy ($^{\circ}\text{C}$) của một số halogenua kim loại kiềm theo bán kính ion tương ứng:

Ion $\text{F}^-(1,33 \overset{0}{\text{\AA}})$ $\text{Cl}^-(1,81 \overset{0}{\text{\AA}})$ $\text{Br}^-(1,96 \overset{0}{\text{\AA}})$ $\text{I}^-(2,20 \overset{0}{\text{\AA}})$).

$\text{Na}^+(0,98 \overset{0}{\text{\AA}})$ 995 800 750 662

$\text{Cu}^+(0,98 \overset{0}{\text{\AA}})$ 430 488 588

$\text{Ca}^{2+}(1,04 \overset{0}{\text{\AA}})$ 1414 782 760 784

$\text{Cd}^{2+}(0,99 \overset{0}{\text{\AA}})$ 1049 564 568 388

$\text{Rb}^+(1,49 \overset{0}{\text{\AA}})$ 775 717 688 640

$\text{Pb}^{2+}(1,26 \overset{0}{\text{\AA}})$ 822 501 370 412

Từ các dữ kiện đó, rút ra nhận xét mối liên hệ giữa nhiệt độ nóng chảy với khả năng cực hoá và khả năng bị cực hoá của ion.

Bài 28. Muối CaF_2 là một chất bền có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao (khoảng 1400 và 2500°C). Trái lại CuI_2 , AuI_3 không bền, không tồn tại ngay ở nhiệt độ thường, giải thích?

Bài 29. MgO và NaF có cùng kiểu cấu trúc tinh thể. MgO có độ cứng lớn hơn NaF nhiều, nhiệt độ nóng chảy của MgO (2830°C) cũng cao hơn nhiệt độ nóng chảy của NaF (992°C). Hãy giải thích nguyên nhân của sự khác nhau đó?

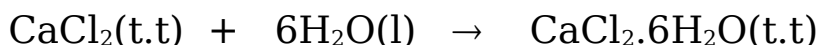
Bài 30. Độ hoà tan của các hợp chất ion trong nước phụ thuộc vào những yếu tố nào? Giải thích tại sao độ hoà tan của tinh thể $\text{M}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ của các kim loại kiềm giảm dần từ trên xuống trong nhóm?

Bài 31. So sánh độ hoà tan của LiF (tinh thể) và NaF (tinh thể) trong nước ở 25°C dựa vào các số liệu năng lượng mạng lưới U , entanpi hydrat hoá ΔH_h^0 và sự biến thiên entropi ΔS^0 của sự hoà tan chúng như sau:

	U (KJ.mol^{-1})	ΔH_h^0 (KJ.mol^{-1})	$T\Delta S^0$ (KJ.mol^{-1})
LiF(t.t)	1008	-1012	-7,97
NaF(t.t)	904	-904	-2,5

Bài 32. Nhiệt sinh chuẩn của $\text{CaCl}_2(\text{t.t})$, $\text{CaCl}_2.6\text{H}_2\text{O}(\text{t.t})$ và $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ lần lượt là: -796,1; -2608,9; -285,8 KJ.mol^{-1} .

a) Tính entanpi chuẩn hydrat hoá của phương trình phản ứng:



b) Tính entanpi chuẩn hoà tan $\text{CaCl}_2(\text{t.t})$ và $\text{CaCl}_2.6\text{H}_2\text{O}(\text{t.t})$ trong nước, biết nhiệt sinh chuẩn của $\text{Ca}^{2+}.\text{aq}$ và $\text{Cl}^-\text{.aq}$ lần lượt là: -543; -167,1KJ.mol⁻¹.

Bài 33.

Giải thích tại sao các muối của kim loại kiềm bền đối với nhiệt so với muối tương ứng của các kim loại khác? Giải thích độ bền nhiệt tăng dần theo dãy MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 .

Bài 34.

a) Tính nhiệt hình thành $\Delta H(\text{tt})$ của MgCl_2 trong dung dịch nước? Biết nhiệt hình thành ion $\text{Mg}^{2+}.\text{aq}$ và $\text{Cl}^-\text{.aq}$ lần lượt bằng -461,20 KJ.mol⁻¹ và -166,05 KJ.mol⁻¹.

b) Sử dụng các giá trị thu được ở câu (a) để xác định nhiệt tạo thành $\text{MgCl}_2(\text{t.t})$? Biết nhiệt hoà tan của nó trong dung dịch nước bằng -151,88 KJ.mol⁻¹.

Đáp số: a) -793,30KJ.mol⁻¹.

b) -641,40 KJ.mol⁻¹.

Bài 35.

Nhiệt hoà tan của 1 mol tinh thể KCl trong 200 mol nước ở P=1atm là:

t⁰C.....21.....23

ΔH :.....18,154.....17,824 KJ.mol⁻¹.

Xác định ΔH_{298}^0 và so sánh với giá trị thực nghiệm thu được là:17,578KJ.mol⁻¹

Đáp số: 17,194KJ.mol⁻¹, sai số 0,18%.

Bài 36.

Giải thích vì sao AgF tan tốt trong nước còn AgCl, AgBr, AgI tan vô cùng ít trong nước (có thể coi không tan)?

Bài 37.

Giải thích vì sao khi hoà tan tinh thể NH_4NO_3 vào nước thì nhiệt độ dung dịch thấp hơn nhiệt độ của nước ban đầu và khi hoà tan $\text{NaOH}(\text{t.t})$ thì xảy ra hiện tượng ngược lại?

Bài 38.

Tại sao một số chất có quá trình phá vỡ mạng lưới tinh thể đòi hỏi cung cấp một nhiệt lượng lớn, vậy mà nhiệt hoà tan lại rất bé? Lấy ví dụ minh hoạ?

Xác định kiểu mạng và một số đại lượng của nó

Bài 39.

Tìm điều kiện bền của các kiểu mạng ion?

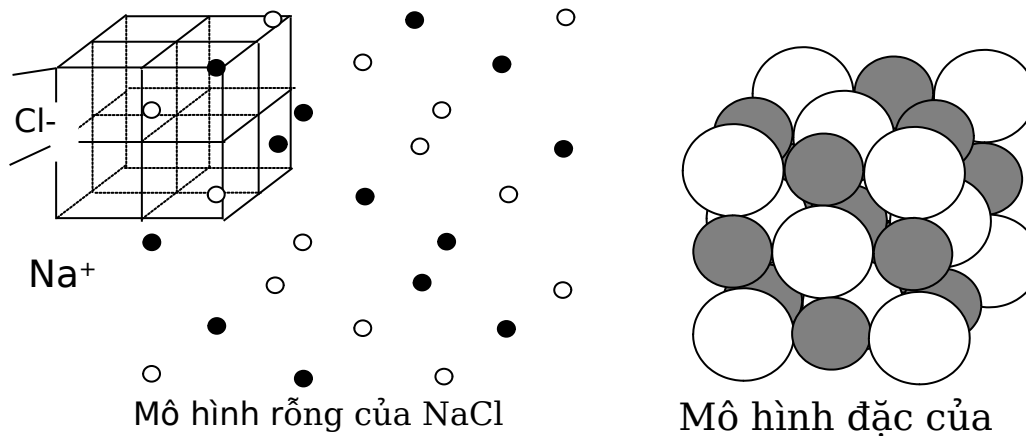
Bài 40.

Cho biết: $r_{Na^+} = 0,95 \text{ \AA}$, $r_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA}$. Hãy dự đoán cấu trúc mạng tinh thể NaCl? Vẽ cấu trúc mạng này? Tính số phân tử NaCl trong một tế bào cơ bản?

Hướng dẫn giải:

Ta có: $\frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{0,95}{1,81} = 0,525$.

Tỷ lệ này cho phép dự đoán cấu trúc mạng lưới NaCl là lập phương tâm diện kép: lập phương tâm diện của Na^+ lồng vào lập phương tâm diện của Cl^- .



Theo hình vẽ, ta có: NaCl

$$n_{Cl^-} = 1 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4.$$

$$n_{Na^+} = 12 \cdot \frac{1}{4} + 1 \cdot 1 = 4.$$

⇒ có 4 phân tử NaCl trong một tế bào cơ bản.

Bài 41.

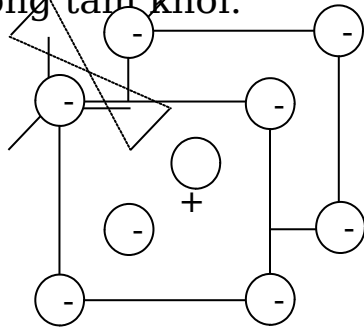
Cho biết: $r_{Cs^+} = 1,69 \text{ \AA}$, $r_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA}$.

- Hãy dự đoán cấu trúc CsCl.
- Vẽ cấu trúc mạng tinh thể CsCl.
- Tính số phân tử CsCl trong một tế bào cơ bản.

Hướng dẫn giải:

Ta có: $\frac{r_{Cs^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{1,69}{1,81} = 0,934$.

⇒ CsCl có cấu trúc hai hình lập phương đơn giản lồng vào nhau → lập phương tâm khối.



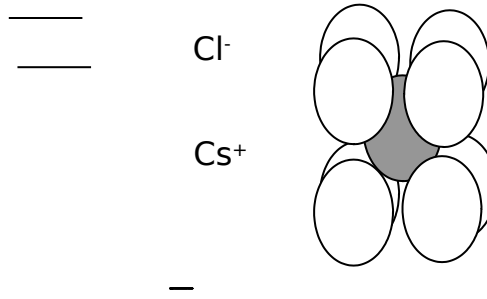
Mô hình rỗng của tinh

Theo hình vẽ, ta có:

$$n \text{ Cl}^- = 8 \cdot \frac{1}{8} = 1.$$

$$n \text{ Cs}^+ = 1.$$

⇒ Trong một tế bào cơ bản có một phân tử CsCl.



Mô hình đặc của
tinh thể CsCl.

Bài 42.

Cho $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$; $r_{\text{S}^{2-}} = 1,84 \text{ \AA}$.

a) Dự đoán cấu trúc ZnS? Dựa vào kết quả thực nghiệm, hãy vẽ cấu trúc của ZnS?

b) Xác định số phân tử ZnS trong một tế bào cơ bản? chỉ số phối trí của Zn^{2+} và S^{2-} ?

Hướng dẫn giải :

a) Ta có tỷ số : $\frac{r_{\text{Zn}^{2+}}}{r_{\text{S}^{2-}}} = \frac{0,74}{1,84} = 0,402$.

Theo điều kiện bên, ta có thể dự đoán cấu trúc mạng lưới của ZnS là 6 phương đặc khít, lập phương tâm diện, lập phương tâm khối với chỉ số phối trí của Zn^{2+} và S^{2-} là 4 - 4. Nhưng dựa vào thực nghiệm thì ZnS có hai loại cấu trúc: blendơ (hay sphalerit) và cấu trúc vuazit.

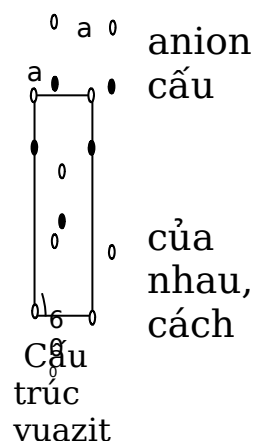
* Cấu trúc blendơ:

Đây là mạng lưới lập phương tâm diện của S^{2-} , còn 4 ion Zn^{2+} chiếm ở 4 hốc tứ diện (tương tự trúc kim cương).



* Cấu trúc vuazit:

Vuazit có kiểu mạng 6 phương đặc khít kép anion S^{2-} và cation Zn^{2+} . Hai cấu trúc này lồng vào có thể suy từ cấu trúc này ra cấu trúc kia bằng tịnh tiến theo chiều cao của hình lăng trụ đáy thoi.



b) Số đơn vị cấu trúc trong một tế bào cơ bản:

-Cấu trúc blenđơ:

$$n S^{2-} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4.$$

$$n Zn^{2+} = 4.$$

⇒ Có 4 phân tử ZnS trong một tế bào cơ bản. Mỗi ion này được bao quanh bởi 4 ion khác nên số phối trí của các ion là 4.

- Cấu trúc vuazit:

$$n S^{2-} = 1 \cdot 1 + (2 \cdot \frac{1}{12} + 2 \cdot \frac{1}{6}) \cdot 2 = 2.$$

$$n Zn^{2+} = 1 \cdot 1 + 4 \cdot \frac{1}{4} = 2.$$

⇒ Có 2 phân tử ZnS trong một tế bào cơ bản của tinh thể vuazit. Số phối trí của Zn^{2+} và S^{2-} cũng là 4 - 4.

Bài 43.

Cho các bán kính ion sau đây:

ion	Na^+	K^+	I^-	Br^-	F^-
$r(A)$	0,95	1.38	2.16	0.196	0.133

Hãy dự đoán các kiểu cấu trúc của các tinh thể: NaI, KI, NaBr, KBr, NaF, KF, vẽ các cấu trúc này?

Bài 44.

Xét tinh thể MgO:

a) Thực nghiệm cho biết khoảng cách giữa hai nguyên tử O và Mg trong tinh thể MgO là $2,05 \overset{0}{A}$. Mặt khác, ta lại biết tỷ số bán kính ion Mg^{2+} và O^{2-} là 0,49. Hãy xác định bán kính của hai ion này?

b) Cho biết tinh thể MgO thuộc mạng tinh thể nào? Vẽ mạng tế bào cơ sở và tính số ion Mg^{2+} và ion O^{2-} , rồi suy ra số phân tử MgO?

c) Tính khối lượng riêng theo $g.cm^{-3}$ của tinh thể nói trên?

Cho $Mg = 24,312$; $O = 15.999 g.mol^{-1}$.

Hướng dẫn giải:

a) Theo đề bài, ta có : $r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}} = 2,05 \overset{0}{A}. \quad (1)$

Mặt khác: $\frac{r_{Mg^{2+}}}{r_{O^{2-}}} = 0.49.$

$$\Leftrightarrow r_{Mg^{2+}} = 0.49 \cdot r_{O^{2-}} \quad (2).$$

Thay (2) vào (1) ta tính được: $r_{O^{2-}} = 1.376 \text{ \AA}$.

$$r_{Mg^{2+}} = 0.674 \text{ \AA}.$$

$$\frac{r_{Mg^{2+}}}{r_{O^{2-}}} = 0.49$$

b) Ta có: $0.414 < 0.49 < 0.732$.

$\Rightarrow$ MgO có kiểu mạng giống với tinh thể NaCl, tức là 2 ô mạng lập phương tâm diện của O^{2-} và Mg^{2+} lồng vào nhau $\Rightarrow$ có 4 phân tử MgO trong một tế bào cơ sở.

c) Thể tích của một tế bào cơ sở MgO là:

$$V_{tb} = 2,05^3 = 8,615 \text{ (\AA}^3 \text{)}.$$

Khối lượng của một phân tử MgO:

$$m = \frac{24,312 + 15,999}{6,023 \cdot 10^{23}} = 6,693 \cdot 10^{-23} \text{ (g)}.$$

Như vậy, khối lượng riêng của tinh thể MgO là :

$$d = \frac{4 \cdot m}{V_{tb}} = 31,07 \text{ (g.cm}^{-3} \text{)}.$$

Bài 45.

Xét tinh thể NaF:

a) Tìm bán kính ion Na^+ và F^- . Biết $d_{Na-F} = 2,31 \text{ \AA}$ (thực nghiệm).

b) Cho biết NaF thuộc kiểu mạng tinh thể nào? Vẽ mạng tế bào cơ sở và tính số phân tử NaF trong tế bào đó?

c) tính khối lượng riêng g.cm^{-3} của tinh thể nói trên?

Cho biết $Z_{Na^+} = 11$, $Z_{F^-} = 9$.

Hướng dẫn giải:

a) -Cấu hình electron của Na^+ : $1S^2 2S^2 2P^6$.

$\Rightarrow$ hằng số chắn của các e^- đối với 1 e^- P và:

$$b_{Na^+} = 7.0,35 + 2.0,85 = 4,15.$$

$\Rightarrow$ Điện tích hiệu dụng của Na^+ là:

$$Z_{Na^+}^i = 11 - 4,15 = 6,85.$$

-Cấu hình e^- của F^- là: $1S^2 2S^2 2P^6$.

$\Rightarrow$ hằng số chắn của các e^- đối với 1 e^- P là:

$$b_{F^-} = 7.0,35 + 2.0,85 = 4,15.$$

⇒ Điện tích hiệu dụng của F^- là:

$$Z_{F^-}^* = 9 - 4,15 = 4,85.$$

Theo qui tắc Pauli:

$$\frac{r_{Na^+}}{r_{F^-}} = \frac{Z_{F^-}^*}{Z_{Na^+}^*} = \frac{4,85}{6,85} = 0,71.$$

Mặt khác: $r_{Na^+} + r_{F^-} = 2,31 \text{ Å}.$

$$\Rightarrow r_{Na^+} = 0,96 \text{ Å}; \quad r_{F^-} = 1,35 \text{ Å}.$$

Các câu b), c) làm tương tự bài tập bài tập 2.53

Bài 46.

Dựa vào số liệu thực nghiệm, tính độ đặc khít của tinh thể CsCl?

Hướng dẫn giải:

Trong một tế bào cơ bản có 1 phân tử CsCl, nghĩa là có 1 ion Cs^+ và 1 ion Cl^-

Ta có, bán kính $Cs^+ = 1,69 \text{ Å} \Rightarrow V_{Cs^+} = 20,21 \text{ Å}^3.$

Tương tự ta có, bán kính $Cl^- = 1,81 \text{ Å} \Rightarrow V_{Cl^-} = 24,83 \text{ Å}^3.$

Mặt khác ta có: $r_{Cs^+} + r_{Cl^-} = \frac{a\sqrt{3}}{2} = 4,04 \text{ Å}.$

Như vậy, độ đặc khít của tinh thể CsCl là:

$$P = \frac{V_{Cs^+} + V_{Cl^-}}{V_{tb}} = \frac{20,21 + 24,83}{4,04^3} = 0,683.$$

⇒ Độ gói chặt của tinh thể CsCl: 68,3%.

Bài 47.

Dựa vào số liệu thực nghiệm, tính độ đặc khít của tinh thể NaCl?

Bài 48.

Vẽ cấu trúc CaF_2 , tính số ion Ca^{2+} , F^- trong một tế bào cơ bản và cho biết số phối trí của nó?

Bài 49.

Khoáng chất có thành phần $MgAl_2O_4$ được gọi là gì? Mô tả cấu trúc của nó? Những cation tạo thành oxit hỗn tạp của loại cấu trúc này có thể có điện tích nào khác, trừ $2+$ và $3+$?

Bài 50.

Tính khối lượng của một tế bào sơ đẳng và tỷ trọng của NaCl? Biết khoảng cách giữa các ion bằng 0,281nm. Cho $Na = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$, $Cl = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

Đáp số: $d = \frac{m_{tb}}{a^3} = 2,19 \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}.$

Bài 51.

KBr kết tinh theo kiểu mạng giống với NaCl.

a) Có bao nhiêu ion K^+ , Br^- trong một tế bào cơ bản?

b) Tính khối lượng riêng của tinh thể KBr? Biết hằng số mạng a bằng $6,56 \text{ \AA}$.

Đáp số: $2,79 \text{ g.cm}^{-3}.$

Bài 52.

Sắt (II) oxit không hợp thức (vuazit) chứa 52% anion O^{2-} .

a) Tính tỷ lệ số mol Fe^{2+} , Fe^{3+} trong oxit?

b) Viết công thức của oxit?

c) Ô mạng cơ sở của oxit này có cấu trúc kiểu NaCl với cạnh $a = 4,29 \text{ \AA}$. Tính khối lượng riêng của oxit?

Đáp số: a) 5 ; b) $Fe_{48}O_{52}$ hay $Fe_{0,92}O$; c) $d = 5,67 \text{ g.mol.cm}^{-3}.$

Xác định năng lượng mạng lưới tinh thể ion.

Bài 53.

Năng lượng mạng lưới tinh thể là gì? Năng lượng mạng lưới tinh thể ion được tính như thế nào?

Trả lời:

Năng lượng mạng lưới tinh thể U là năng lượng cần cung cấp để phá vỡ 1 mol hợp chất tinh thể (ở đktc) thành các ion riêng rẽ ở thể khí. Trong trường hợp tinh thể ion, ta có năng lượng mạng lưới tinh thể ion.

Để tính năng lượng mạng lưới tinh thể ion, lần đầu tiên Born và Landé đưa ra công thức:

$$U = \frac{N \cdot A \cdot e^2 \cdot Z^+ \cdot Z^-}{r_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Trong đó: $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ (số Avogadro)

A : hằng số Madelung, giá trị này phụ thuộc vào cấu trúc mạng lưới tinh thể ion

E : điện tích electron

Z^+ , Z^- : điện tích ion (+), ion (-).

r_0 : khoảng cách ngắn nhất giữa 2 ion.

n : hệ số đẩy Born, giá trị này phụ thuộc vào cấu tạo vỏ electron (có giá trị khoảng $9 \div 10$).

Kapustinski đã biến đổi công thức trên thành một công thức gần đúng thuận tiện hơn để tính năng lượng mạng lưới của những tinh thể ion có 8 electron ở lớp ngoài cùng:

$$U = 256,1 \cdot \frac{Z^+ \cdot Z^- \cdot \Sigma v}{r^+ + r^-} \quad (\text{Kcal.mol}^{-1}).$$

Ngoài công thức này, năm 1943: Kapustinski còn đưa ra công thức chi tiết sau:

$$U = 287,2 \cdot \frac{Z^+ \cdot Z^- \cdot \Sigma v}{r^+ + r^-} \left(1 - \frac{,345}{r^+ + r^-} \right) \quad \text{Kcal.mol}^{-1}.$$

Trong đó:

Σv : số ion trong công thức của chất nghiên cứu.

R^+, r^- : các bán kính ion.

Ngoài ra, để tính năng lượng mạng tinh thể ion người ta thường dùng chu trình Born-Haber.

Bài 54.

Thiết lập biểu thức tính năng lượng mạng lưới tinh thể ion NaCl theo Born-Landé. Từ đó, tính năng lượng mạng lưới tinh thể này? Cho hệ số Born của NaCl là 9.

Hướng dẫn giải:

Thế năng tương tác giữa 1 ion Na^+ và 1 ion Cl^- :

$$U_1 = -\frac{e^2}{r} \quad \text{với } r \text{ là khoảng cách 2 ion.}$$

Dựa vào mạng lưới tinh thể ion NaCl, ta thấy: mỗi ion Na^+ được bao quanh bởi 6 ion Cl^- với khoảng cách là r ($r = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}$); 12 ion Na^+ với khoảng cách là $r\sqrt{2}$; 8 ion Cl^- với khoảng cách là $r\sqrt{3}$; 6 ion Na^+ với khoảng cách là $2r$; 24 ion Cl^- với khoảng cách là $r\sqrt{5}$ và những ion Na^+ và Cl^- khác ở xa hơn với những khoảng cách xác định. Do đó, năng lượng tương tác Coulomb của 1 ion với các ion khác trong mạng lưới NaCl được tính theo hệ thức:

$$U_1 = -\frac{e^2}{r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right).$$

Biểu thức trong ngoặc là một chuỗi hội tụ và có giới hạn bằng 1,748 (giá trị này gọi là hằng số Madelung).

Như vậy, thế năng tương tác trong tinh thể NaCl:

$$U_1 = -1,748 \cdot \frac{e^2}{r}.$$

Nếu tính cho 1 mol chất thì:

$$U_1 = -1,748 \cdot \frac{N \cdot e^2}{r} \quad (\text{với } N: \text{ số Avogadro}).$$

Ngoài tương tác giữa các ion còn có tương tác đẩy U_2 giữa các electron của các ion, theo Born - Landé thì:

$$U_2 = \frac{N \cdot B}{r^n}.$$

Với $B = \text{constan}$; n là hệ số Born, nó phụ thuộc vào mật độ e^- của các ion.

Như vậy năng lượng tương tác tổng cộng trong một mol tinh thể là:

$$U = U_1 + U_2 = -1,748 \cdot \frac{N \cdot e^2}{r} + \frac{NB}{r^n}.$$

Ở trạng thái cân bằng ($r = r_0$), lực hút và lực đẩy giữa các ion triệt tiêu nên U là cực tiểu:

$$\Rightarrow \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = 0.$$

Sau khi tính toán ta được:

$$U = 1,748 \cdot \frac{N \cdot e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

(Đây là biểu thức tính năng lượng mạng lưới tinh thể ion NaCl theo Born - Landé).

* Tính U_{ml} :

Theo đề bài: $n = 9$.

Tra bảng ta được: $r_{Na^+} = 0,97 \cdot 10^{-8} \text{cm}$.

$$r_{Cl^-} = 1,81 \cdot 10^{-8} \text{cm}.$$

Và ta có: $e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{đv CGSE}$.

Áp dụng công thức và chấp nhận:

$$r_0 = r_{Na^+} + r_{Cl^-} = (0,97 + 1,81) \cdot 10^{-8} = 2,78 \cdot 10^{-8} \text{cm}.$$

Ta được:

$$\begin{aligned} U_{ml} &= \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,748 \cdot (4,8 \cdot 10^{-10})^2}{2,78 \cdot 10^{-8}} \left(1 - \frac{1}{9} \right) \\ &= 7,75 \cdot 10^{12} \text{erg} \cdot \text{mol}^{-1}. \\ &= 7,75 \cdot 10^{12} \cdot 2,39 \cdot 10^{-11} = 185 \text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Bài 55.

Tính năng lượng mạng lưới tinh thể NH_4Cl . Biết:

- Cạnh tế bào $a = 0,387\text{nm}$.
- Hằng số Madelung $A = 1,76$
- Hệ số Born: $n = 11$.

Hướng dẫn giải:

Năng lượng mạng lưới U của một cấu trúc được biểu diễn bằng công thức:

$$U = A \cdot \frac{N \cdot Z^+ \cdot Z^- \cdot e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

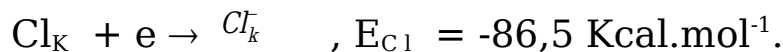
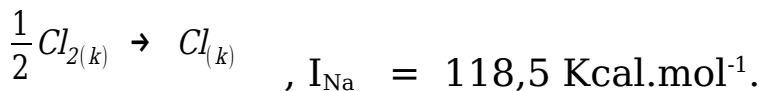
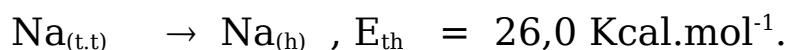
Do NH_4Cl kết tinh theo kiểu mạng lập phương tâm khối nên:

$$\begin{aligned} r_0 &= r_{\text{NH}_4^+} + r_{\text{Cl}^-} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \\ &= \frac{0,387 \cdot \sqrt{3}}{2} = 0,335\text{nm} \\ &= 3,35 \cdot 10^{-8}\text{cm}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow U &= 1,76 \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot (4,8 \cdot 10^{-10})^2}{3,35 \cdot 10^{-8}} \left(1 - \frac{1}{11} \right) \\ &= 662,45 \cdot 10^{-10} \text{erg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 662,45 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

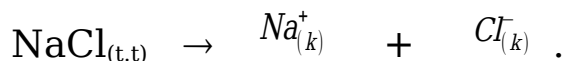
Bài 56.

Thiết lập chu trình Born - Haber để tính năng lượng mạng lưới tinh thể ion NaCl . Biết:



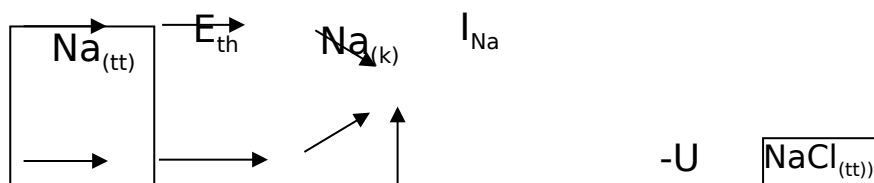
Hướng dẫn giải:

Năng lượng mạng lưới U của sự phá vỡ 1 mol NaCl tinh thể thành $\text{Na}_{(\text{k})}^+$ và $\text{Cl}_{(\text{k})}^-$ theo phản ứng sau:



Giá trị của nó có thể tính theo chu trình Born -Haber (rút ra từ nguyên lý I của nhiệt động lực học).

Chu trình Born - Haber được vẽ theo sơ đồ sau:



(k)

 $\text{Cl}_{(k)}$ E_{Cl} H_{NaCl}

Dựa vào chu trình, ta thấy:

$$\begin{aligned}\Delta H &= E_{\text{th}} + I_{\text{Na}} + \frac{1}{2} D_{\text{Cl}} + E_{\text{Cl}} - U \\ \Rightarrow U &= E_{\text{th}} + I_{\text{Na}} + \frac{1}{2} D_{\text{Cl}} + E_{\text{Cl}} - \Delta H. \\ &= 26 + 118,5 + 29 - 86,5 + 96 \\ &= 183 \text{ Kcal.mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Bài 57.

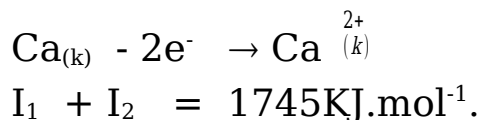
Thiết lập chu trình Born - Haber để tính năng lượng mạng lưới tinh thể ion của CaCl_2 . Biết rằng:

- $\Delta H_{298,3}^0$ của CaCl_2 tinh thể là: -795 KJ.mol^{-1} .

- Nhiệt nguyên tử hoá ΔH_a^0 của Canxi:



- Năng lượng ion hoá:



- Năng lượng liên kết Cl - Cl là 234 KJ.mol^{-1} .

- Năng lượng kết hợp electron của Cl:



Đáp số: 2247 KJ/mol .

Bài 58.

Tính năng lượng mạng lưới tinh thể LiF dựa vào các số liệu sau: (KJ.mol^{-1}):

- Năng lượng kết hợp electron của $\text{F}_{(k)}$: -333
- Năng lượng ion hoá $\text{Li}_{(k)}$: 521
- Entanpi nguyên tử hoá $\text{Li}_{(t.t)}$: $155,2$
- Năng lượng liên kết F - F: 151
- Nhiệt sinh của $\text{LiF}_{(t.t)}$: $-612,3$

Đáp số: 1031KJ.mol^{-1} .

Bài 59.

Tính năng lượng mạng lưới của MgO , biết rằng nhiệt nguyên tử hoá của Mg (ΔH_a^0), nhiệt sinh của O và của MgO (ΔH_s^0), năng lượng ion hoá của Mg ($I_1 + I_2$) và năng lượng kết hợp electron A của O như sau:

$$\Delta H_a^0 (\text{Mg}, \text{t.t}) = 147,7$$

$$\Delta H_s^0 (\text{O}, \text{K}) = 249,2.$$

$$\Delta H_s^0 (\text{MgO}, \text{t.t}) = -601,7 \quad (\text{đơn vị KJ.mol}^{-1})$$

$$(I_1 + I_2)_{\text{Mg}} = 2189$$

$$(A_1 + A_2)_\text{O} = 657.$$

Đáp số: $3844,6\text{Kcal.mol}^{-1}$.

Bài 60.

Tính năng lượng mạng lưới tinh thể BaCl_2 từ hai loại dữ kiện sau:

a)- Sinh nhiệt của BaCl_2 của tinh thể : $205,6\text{Kcal.mol}^{-1}$.

- Nhiệt phân huỷ Cl_2 : $57,0\text{Kcal.mol}^{-1}$.

- Nhiệt thăng hoa của Bari kim loại: $46,0\text{Kcal.mol}^{-1}$.

- Thế ion hoá thứ nhất của Bari: $119,8\text{Kcal.mol}^{-1}$.

- Thế ion hoá thứ hai của Bari: $230,0\text{Kcal.mol}^{-1}$.

- Ai lực electron của Clo: $-86,5\text{Kcal.mol}^{-1}$.

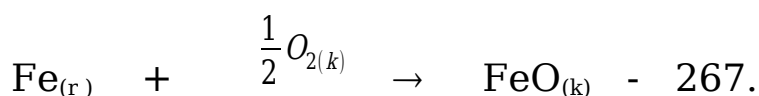
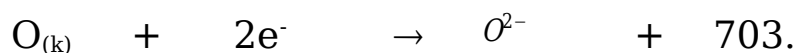
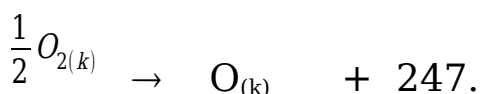
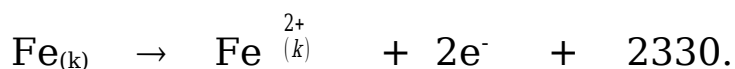
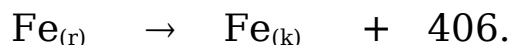
b)- Nhiệt hoà tan BaCl_2 tinh thể: $-2,43\text{Kcal.mol}^{-1}$.

-Nhiệt hydrat hoá Ba^{2+} : $-321,22\text{Kcal.mol}^{-1}$.

Đáp số: $U = 492,3\text{Kcal.mol}^{-1}$.

Bài 61.

Cho các dữ kiện sau đây: (năng lượng tính bằng KJ.mol^{-1})



Bằng chu trình Born - Haber, tính năng lượng mạng lưới tinh thể ion FeO ?

Đáp số: $U = 3950\text{KJ.mol}^{-1}$.

Bài 62.

Tính năng lượng mạng lưới tinh thể ion MgCl_2 theo chu trình Born - Haber và phương trình Kapustinski? So sánh 2 giá trị thu được? (tra bảng các giá trị cần thiết).

Bài 63.

Nêu ưu điểm của phương trình Kapustinski so với phương trình Born - Landé? Áp dụng phương trình Kapustinski để xác định năng lượng mạng lưới của: KCl ; KBr ; CaBr_2 . Biết $r_{\text{K}^+} = 0,138 \text{ nm}$, $r_{\text{Br}^-} = 0,196 \text{ nm}$, $r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ nm}$, $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,100 \text{ nm}$.

Dựa vào năng lượng mạng lưới để xác định bán kính ion và các đại lượng nhiệt động khác.

Bài 64.

Tìm hệ số Born của các tinh thể sau:

a) CsCl . Biết $U = 155,1 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, $A = 1,763$.

b) NaCl . Biết $U = 777 \text{ KJ.mol}^{-1}$, $A = 1,7475$.

Bài 65.

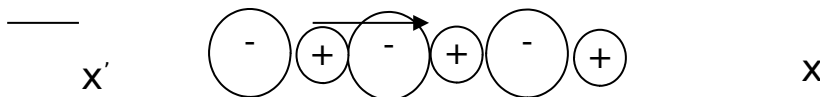
Oxit sắt (II) kết tinh trong cùng một hệ tinh thể với NaCl . Cạnh của tế bào lập phương là $a = 0,429 \text{ nm}$; Hằng số Madelung $A = 1,7475$. Tính hệ số đẩy Born. Biết $U_{\text{ml}(\text{FeO})} = 3950 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

Đáp số: $n = 8$.

Bài 66.

Giả thiết có 1 tinh thể ion được tạo thành bởi sự xếp chồng trên 1 đường thẳng các ion Li^+ , F^- xen kẽ nhau đều đặn. Đặt $r = r^+ + r^-$ là khoảng cách giữa cation và anion (ion được xem là những quả cầu tiếp xúc nhau). Tính hằng số Madelung của cấu trúc ion thẳng hàng?

Hướng dẫn giải:



Gọi $x'x$ là trục tinh thể mà gốc O nằm ở 1 ion Li^+ . Ta tính thế năng tương tác lên O bởi tất cả các ion của 1 mol tinh thể:

$$\begin{aligned} U &= -\frac{e^2}{r} \left(\frac{2}{1} - \frac{2}{2} + \frac{2}{3} - \frac{2}{4} + \dots \right) \\ &= -\frac{e^2}{r} \cdot 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right) \\ &= -\frac{e^2}{r} \cdot A \end{aligned}$$

Sau khi tính toán, ta được $A = 1,386$.

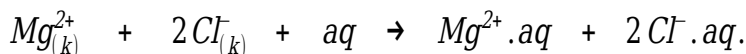
Bài 67.

Nhiệt sinh $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{t.t})}$, $\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{t.t})}$, $\text{Na}_{(\text{k})}^+$ và $\text{K}_{(\text{k})}^+$ lần lượt là: -1385; -1434; 611; 515 KJ.mol⁻¹. Sử dụng phương trình Kapustinski, tính bán kính của ion SO_4^{2-} và nhiệt sinh của nó? Biết bán kính ion Na^+ bằng 0,95 Å và K^+ bằng 1,33 Å.

Đáp số: $r_{\text{SO}_4^{2-}} = 3,01 \text{ Å}$; $\Delta H_{s, \text{SO}_4^{2-}} = -971 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

Bài 68.

Tính tổng entanpi hydrat hoá của các ion Mg^{2+} và Cl^- theo phản ứng sau:

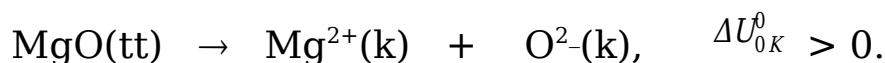


Biết rằng entanpi hoà tan và năng lượng mạng lưới tinh thể ion $\text{MgCl}_{2(\text{t.t})}$ lần lượt là: -160 và 2480 KJ.mol⁻¹.

Đáp số: -2640 KJ.mol⁻¹.

Bài 69.

Năng lượng mạng lưới tinh thể MgO là sự biến thiên nội năng chuẩn ở nhiệt độ 0 K của quá trình sau:



So sánh các giá trị: ΔH_{298}^0 và $\Delta U_{0\text{K}}^0$ của quá trình trên, coi rằng nhiệt dung mol đẳng áp là hằng số đối với nhiệt độ và coi: $\text{Mg}^{2+}(\text{k})$, $\text{O}^{2-}(\text{k})$ là các khí lý tưởng:

$$C_p^0(\text{MgO}, \text{t.t}) = 37,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

$$C_p^0(\text{Mg}^{2+}, \text{k}) = C_p^0(\text{O}^{2-}, \text{k}) = 5/2R(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}).$$

Hãy rút ra kết luận khi so sánh hai giá trị trên?

Hướng dẫn giải:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta C_p^0 dT.$$

Ở nhiệt độ 0 K, giá trị $\Delta H_0^0 = \Delta U_0^0$. Nên:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \Delta U_0^0 + 5RT - 37,2T \\ &= \Delta U_0^0 + 5.8,314.298 - 37,2.298. \\ &= \Delta U_0^0 + 1,3 \text{ (KJ.mol}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

$\Rightarrow \Delta H_{298}^0$ và ΔU_0^0 khác nhau không nhiều nên thường được bỏ qua.

Bài 70.

Cho năng lượng mạng lưới tinh thể NaCl là -777KJ.mol^{-1} và $r_{\text{Cl}^-} = 0,181$.
 Hãy tính bán kính Na^+ , hằng số mạng a và khối lượng riêng của tinh thể NaCl?

Bài 71.

Như đã biết MgO có cấu trúc NaCl với cạnh của ô mạng cơ sở là $4,21 \text{ \AA}$.
 Nhờ chu trình Born - Haber, hãy tính entanpi kết hợp của $\text{O}(\text{k})$ đến $\text{O}^{2-}(\text{k})$.
 Các số liệu cần thiết (KJ.mol^{-1}):

$$\Delta H^0 \text{ của MgO (t.t)} = -801,7.$$

$$\text{Nhiệt thăng hoa của Mg} = 150,2.$$

$$\text{Nhiệt phân ly của O}_2 = 497,4.$$

$$\Delta H_{\text{ion}}^{(1)} + \Delta H_{\text{ion}}^{(2)} \text{ của Mg} = 2188,1.$$

III.2.3. Bài tập về tinh thể nguyên tử.

Bài tập về tính chất vật lý của tinh thể nguyên tử.

Bài 72.

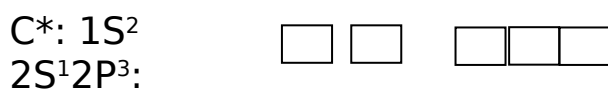
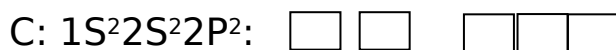
Nêu một số đặc điểm chung của tinh thể nguyên tử?

Bài 73.

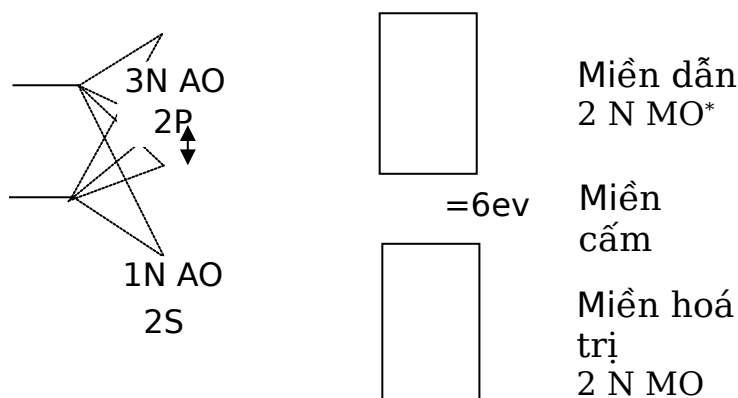
Giải thích tính cách điện của kim cương?

Trả lời:

Tinh thể kim cương được cấu tạo từ nguyên tử C ở trạng thái kích thích:



Với cấu trúc electron của C*: 4N orbital lai hoá của nguyên tử C liên kết với 4N orbital SP^3 khác của nguyên tử C bên cạnh tạo thành những tứ diện đều. Khi tổ hợp các orbital lai hoá dẫn đến sự hình thành 2N MO liên kết và 2N MO phản liên kết. Giữa chúng là một miền cấm khá rộng ($\Delta E = 6 \text{ eV}$) làm cho các e^- không thể dịch chuyển từ miền hoá trị sang miền dẫn. Vì vậy, kim cương là chất cách điện.



Bài 74.

Giải thích tính dẫn điện theo hướng của than chì?

Trả lời:

Do than chì có cấu trúc lớp, trên mỗi lớp có các e^- không định vị. Nếu đặt một hiệu điện thế vào hai đầu của lớp than chì thì các e^- không định vị sẽ dịch chuyển theo chiều điện trường $\rightarrow$ than chì dẫn điện theo lớp.

Nhưng nếu đặt một hiệu điện thế ở lớp trên và lớp dưới của than chì (đặt vuông góc với lớp than chì) thì các e^- không định vị sẽ không chuyển động có hướng theo chiều điện trường vì nó ở các lớp khác nhau $\rightarrow$ than chì cách điện khi đặt hiệu điện thế vuông góc với các lớp.

Bài 75.

Si và Ge rắn đều có cấu trúc mạng lưới kiểu kim cương, nhưng trong khi kim cương là chất cách điện thì Si và Ge lại là chất bán dẫn. Giải thích điều đó như thế nào? Nhiệt độ nóng chảy của kim cương hay Si và Ge cao hơn, tại sao?

Bài 76.

Tại sao khi tăng nhiệt độ thì tính dẫn điện của kim loại giảm, chất bán dẫn tăng?

Bài 77.

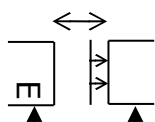
Trình bày biện pháp nâng cao tính dẫn điện của chất bán dẫn? Cho ví dụ và giải thích?

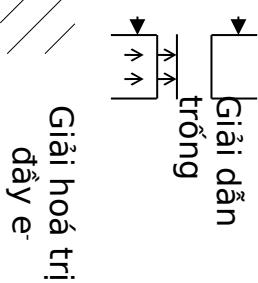
Trả lời:

Chúng ta biết rằng khi nhiệt độ tăng thì tính dẫn điện của chất bán dẫn tăng $\rightarrow$ dùng phương pháp tăng nhiệt độ rõ ràng là bất tiện. Vì vậy, để nâng cao tính dẫn điện người ta thường cho thêm một lượng rất nhỏ nguyên tố lạ.

Ví dụ 1: Nếu thêm P và A_s vào Si ta có chất bán dẫn n: lớp ngoài cùng của Si có $4e^-$ hoá trị còn P hay A_s lại có $5e^-$ hoá trị. Nguyên tố lạ (P, A_s) tạo 4 liên kết với Si, còn lại một e^- tự do được gọi là “*electron bổ sung*” chiếm ở một mức năng lượng ở vùng cấm làm cho gần với dải dẫn (hình a). Chính “*electron bổ sung*” làm tăng tính dẫn điện của chất bán dẫn Si.

Ví dụ 2: Thêm B hay Al vào Si, ta có chất bán dẫn P (lỗ trống dương): nguyên tố lạ (B hay Al) có 3 e^- hoá trị liên kết với Si, còn thiếu e^- ta gọi là các lỗ trống dương. Lỗ trống dương này ứng với mức năng lượng ở bên trên dải hoá trị (hình b) $\rightarrow$ làm tăng tính dẫn điện của Si.





Hình vẽ **tả 2 cơ chế dẫn điện của chất bán dẫn n (hình (a)) và p (hình (b)).**

Bài 78.

Trong số những chất đã biết kim cương có độ cứng lớn nhất, giải thích?

Vẽ cấu trúc và xác định một số đại lượng vật lý đặc trưng của tinh thể nguyên tử

Bài 79.

Vẽ cấu trúc một tế bào cơ bản của kim cương? Xác định số phối trí và số nguyên tử C trong tế bào?

Bài 80.

Vẽ cấu trúc than chì?

Bài 81.

Trình bày cấu trúc Cacborundum (SiC), nêu một số tính chất vật lý và ứng dụng của nó?

Bài 82.

Cạnh của tế bào cơ bản trong tinh thể kim cương là $a = 3.5 \text{ \AA}$. Tính khoảng cách giữa 1 nguyên tử C và một nguyên tử C láng giềng gần nhất? Mỗi nguyên tử C được bao quanh bởi bao nhiêu nguyên tử C ở khoảng cách đó?

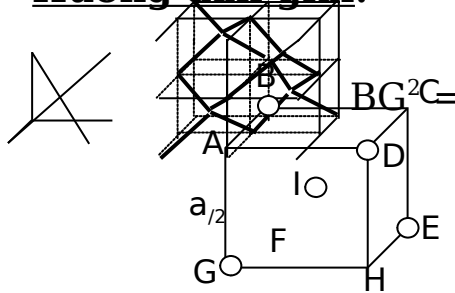
Hướng dẫn giải:

Ta có:

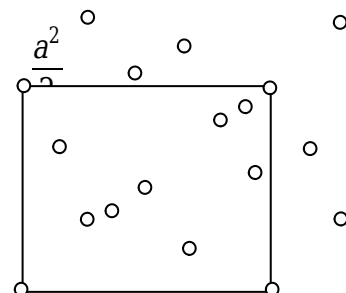
$$\Rightarrow BH^2 = \frac{3a^2}{4}$$

$$\Rightarrow BH = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

$$\Rightarrow BI = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 1,52 \text{ \AA}$$



1/8 ô mạng kim cương



Mạng tinh thể kim cương

Như vậy, khoảng cách 2 C gần nhất là $1,52 \text{ \AA}$. Nhìn vào hình vẽ ta thấy, nguyên tử C nằm trong hốc tứ diện của 4 nguyên tử C khác $\rightarrow$ mỗi nguyên tử C được bao quanh bởi 4 C với khoảng cách $1,52 \text{ \AA}$.

Bài 83.

Tính khối lượng riêng của kim cương? Biết bán kính nguyên tử C là 0,077 nm và $C=12\text{g.mol}^{-1}$.

Hướng dẫn giải:

Tế bào lập phương của kim cương chứa 8 nguyên tử C. khối lượng của 8 nguyên tử C là:

$$m = \frac{8 \cdot 12}{N} = 15,94 \cdot 10^{-20} \text{ g}$$

Bán kính nguyên tử C liên hệ với hằng số mạng a theo hệ thức:

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{8} \Rightarrow a = \frac{8r}{\sqrt{3}} = 0,356 \text{ nm}$$

Như vậy, khối lượng riêng của tinh thể kim cương:

$$d = \frac{m}{a^3} = 3,54 \text{ g.cm}^{-3}$$

Bài 84.

Tính độ đặc khít của tinh thể kim cương?

Biết bán kính nguyên tử C là 0,077 nm.

Hướng dẫn giải:

Thể tích của một nguyên tử C:

$$V_C = \frac{4}{3} \pi \cdot 0,77^3 = 1,911 \cdot 10^{-3} \text{ (Å)}^3$$

Theo bài tập 2.97, ta có cạnh tế bào cơ bản của tinh thể kim cương:

$$a = 3,56 \text{ Å}$$

Như vậy, độ đặc khít của tinh thể kim cương là:

$$P = \frac{8 \cdot V_C}{V_{tb}} = \frac{8 \cdot 1,911}{3,5^3} = 0,35$$

Nghĩa là, nguyên tử C chiếm 35% phần không gian của tinh thể kim cương còn 65% là lỗ trống.

Bài 85.

Cân bằng giữa C graphit và C kim cương đặc trưng bằng các số liệu sau:

$$C_{(gr)} \rightleftharpoons C_{(kc)}.$$

$$\Delta H^0_{298} = 1,9 \text{ KJ.mol}^{-1}; \quad \Delta G^0_{298} = 2,9 \text{ KJ.mol}^{-1}.$$

a. Hỏi dạng thù hình nào bền hơn về phương diện nhiệt động và được lấy làm chuẩn ở 298 K?

b. Khối lượng riêng của Cgraphit và C kim cương lần lượt là: 2,265 và 3,514 g.cm⁻³. Tính hiệu số $\Delta H - \Delta U$ của quá trình chuyển hoá trên ở áp suất 5.10^{10} pa.

Hướng dẫn giải:

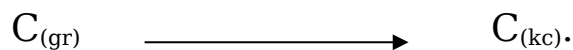
a. $C_{(gr)} \rightarrow C_{(kc)}$, có $\Delta G_{298}^0 = 2,9 \text{ KJ.mol}^{-1} > 0$ nên Cgraphit bền hơn C kim cương và Cgraphit được lấy làm chuẩn ở 298 K, nghĩa là $\Delta H_{298,s}^0 = 0$; $\Delta G_{298}^0 = 0$.

$$\begin{aligned} \text{b. Ta có: } \Delta H &= \Delta U + \Delta nRT = \Delta U + P\Delta V. \\ &= \Delta U + P(V_{(kc)} - V_{(gr)}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow \Delta H - \Delta U &= P(V_{(kc)} - V_{(gr)}) = 5.10^{10} \left[\left(\frac{12}{3,514} - \frac{12}{2,265} \right) \cdot 10^{-6} \right] \\ &= -94,155 \text{ KJ.mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Bài 86.

Thế nào là nhiệt chuyển pha, nêu các quá trình chuyển pha của tinh thể? Xác định nhiệt chuyển pha của quá trình sau:



$$\text{Biết: } C_{(gr)} + O_{2(k)} = CO_{2(k)}, \Delta H_1 = -94,052 \text{ KCal.mol}^{-1}$$

$$C_{(kc)} + O_{2(k)} = CO_{2(k)}, \Delta H_2 = -94,505 \text{ KCal.mol}^{-1}$$

Hướng dẫn giải:

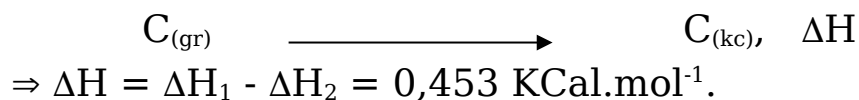
Nhiệt chuyển pha là lượng nhiệt tỏa ra hay thu vào của quá trình chuyển pha.

Các quá trình chuyển pha trong tinh thể gồm: Sự nóng chảy; sự thăng hoa; sự chuyển dạng thù hình, đa hình.

Theo đề bài, ta có:



Lấy (1) trừ (2), ta được:



Bài 87.

Trình bày cấu trúc tinh thể Bonitrua dạng kim cương và so sánh tính chất của nó với kim cương?

Bài 88.

Trình bày cấu trúc Bonitrua dạng than chì và so sánh tính chất của nó với than chì?

III.2.4. Bài tập về tinh thể phân tử.

Bài 89.

Hãy cho biết một số đặc điểm chung về tính chất vật lí của tinh thể phân tử?

Bài 90.

Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của Flo, Clo, Brom, Iod có giá trị như sau:

Flo	Clo	Brom	Iod	
$t_{nc}^0 (^{\circ}\text{C})$	-219,6	-102,4	-7,2	113,6
$t_s^0 (^{\circ}\text{C})$	-187,9	-34	58,2	184,8

Giải thích điều đó như thế nào?

Bài 91.

Nhiệt độ nóng chảy của các hợp chất với Hydrô của các nguyên tố nhóm VIA có giá trị như sau:

Chất	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Nhiệt độ nóng chảy($^{\circ}\text{C}$)	0	-85,6	-65,7	-51,0

Giải thích như thế nào về sự thay đổi nhiệt độ nóng chảy của các chất trên?

Bài 92.

So sánh nhiệt độ nóng chảy của SO_2 và SO_3 , giải thích.

Bài 93.

Giải thích tính chất lý học bất thường của H_2O : thể tích rắn lớn hơn thể tích lỏng, khối lượng riêng lớn nhất ở 4°C ?

Bài 94.

Tính nhiệt độ nóng chảy của nước đá ở áp suất 1500atm? Biết khối lượng riêng của nước đá là 917Kg.m^{-3} và nhiệt nóng chảy của nó là $319,7\text{ KJ.Kg}^{-1}$.

Hướng dẫn giải:

Từ phương trình Clapeyron: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$

$$\Rightarrow \int_{P_0}^P dP = \frac{\Delta H}{\Delta V} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} \Leftrightarrow P - P_0 = \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{T}{T_0}.$$

Thay $P_0 = 1\text{atm} = 1,013.10^5\text{Pa}$; $T_0 = 273,15\text{K}$.

$$\Delta H = \frac{319,7.18}{1000} = 5,75\text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta V = \frac{18}{10^6} - \frac{18}{917.10^3} = -1,63.10^{-6} \text{ m}^3.$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T}{273,15} = \frac{(1500-1).1,013.10^5(-1,63.10^{-6})}{5750} = -0,043.$$

$$\Rightarrow T = 261,65\text{K hay } -11,5^{\circ}\text{C}.$$

Vẽ cấu trúc tinh thể phân tử và xác định các đại lượng đặc trưng của nó.

Bài 95.

Tại sao tinh thể khí hiếm được xếp vào tinh thể phân tử, mặc dù tại các nút mạng lưới là những nguyên tử khí hiếm?

Bài 96.

Neon, Argon, Krypton, Xenon kết tinh dưới dạng lập phương tâm mặt với độ dài a của ô mạng cơ sở lần lượt là: 4,52; 5,43; 5,59; 6,18 Å.

a) Tính khối lượng riêng của từng khí hiếm ở trạng thái rắn?

b) Tính bán kính nguyên tử của các khí hiếm xuất phát từ cấu trúc trên?

Đáp số: a) 1,45g.cm⁻³(Ne); 1,66g.cm⁻³(Ar); 3,19g.cm⁻³(Kr); 3,96g.cm⁻³(Xe).

b) 1,60 Å (Ne); 1,92 Å (Ar); 2,01 Å (Kr); 2,20 Å (Xe);

Bài 97.

Dựa vào kết quả tính toán ở bài tập 2.113, tính độ đặc khít của các tinh thể: Ne, Ar, Kr, Xe?

Đáp số: Ne: 74,28%; Ar: 74,03%; Kr: 77,85%; Xe: 75,55%.

Bài 98.

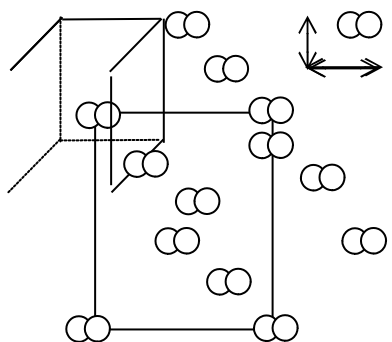
Vẽ cấu trúc tinh thể nước đá?

Bài 99.

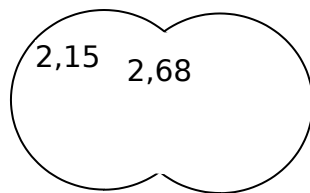
vẽ cấu trúc tinh thể Iod, tính độ đặc khít của cấu trúc tinh thể này?

Hướng dẫn giải:

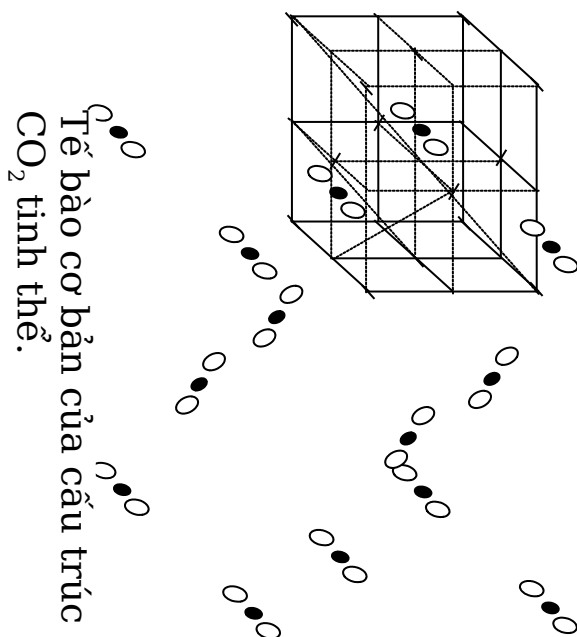
I₂ kết tinh theo kiểu mạng lưới trực thoi mặt tâm với các hằng số mạng $a = 4,79$ Å ; $b = 7,25$ Å ; $c = 9,78$ Å . Khoảng cách 2 hạt nhân trong cùng một phân tử bằng 2,68 Å ; bán kính Vanderwaals xác định được có giá trị là 2,15 Å .



Tế bào cơ bản của tinh thể I₂



Mô hình Calott của phân tử I₂



Dựa vào mô hình Calôt của phân tử I₂, tính được thể tích hiệu dụng một phân tử I₂ là $57,5 \text{ Å}^3$.

Trong một tế bào cơ bản có : $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ phân tử I₂.

Ta có, thể tích của tế bào cơ bản là: $V_{tb} = a \cdot b \cdot c = 339,6 \text{ Å}^3$.

Vậy độ đặc khít của tinh thể I₂ là:

$$P = \frac{4 \cdot 57,5}{339,6} = 0,67.$$

tức là: I₂ chiếm 67% thể tích không gian tinh thể còn 33% là lỗ trống.

Bài 100.

Khi làm lạnh CO₂ sẽ kết tinh ở mạng lưới tinh thể gì? Trong mạng lưới CO₂ có những loại liên kết nào, những liên kết đó được thực hiện trong phạm vi nào? Tại sao CO₂ có nhiệt độ thăng hoa rất thấp (-77,5°C)?

Hướng dẫn giải:

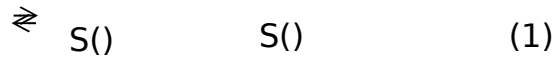
CO₂ ở nhiệt độ thấp kết tinh thành mạng lập phương tâm mặt. Các phân tử O = C = O với góc liên kết là 180°, có trọng tâm (nguyên tử C) nằm trùng với các nút của ô mạng lập phương tâm mặt. Trục của phân tử CO₂ định hướng song song với 4 đường chéo khối của ô mạng lập phương (xem hình vẽ)

Trong tinh thể CO₂ có: liên kết cộng hoá trị giữa nguyên tử C và O trong cùng 1 phân tử CO₂; còn lực liên kết các phân tử CO₂ với nhau là lực Vanderwaals.

Vì lực liên kết các CO₂ là lực Vanderwaals nên tinh thể CO₂ rất dễ bị thăng hoa (nhiệt độ thăng hoa là -78,5°C).

Bài 101.

Lưu huỳnh trực thoi S(α) và lưu huỳnh một nghiêng S(β) đều cấu tạo từ những phân tử S₈. Ở 95,3°C tồn tại cân bằng sau:



a) $\Delta H_{298}^0(SO_{2,k})$ từ S(α) là -296,8 và từ S(β) là -299,7 KJ.mol⁻¹. Tính ΔH_{298}^0 của quá trình (1)?

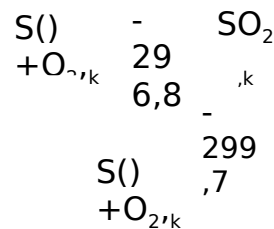
b) Giả thiết rằng ΔH^0 và ΔS^0 là hằng số đối với nhiệt độ. Tính ΔS^0 của quá trình (1) ở 95,3°C.

Hướng dẫn giải:

a) $\Delta H_{298}^0 = -296,8 + 299,7 = 2,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$

b) Khi cân bằng $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta H = T\Delta S$.

$$\Rightarrow \Delta S^0 = \frac{2900}{368,3} = 7,87 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$



Bài 102.

Người ta nghiên cứu sự chuyển hoá của hai dạng thù hình của lưu huỳnh S(β) → S(α). Cân bằng được thực hiện ở 368,5K; P = 1atm.

Đối với sự chuyển pha này người ta cho: $\Delta H_{273}^0 = -322 \text{ J.mol}^{-1}$.

Các nhiệt dung đẳng áp (theo J.mol⁻¹.K⁻¹): $C_{P\alpha} = 17,2 + 0,02T$.

$$C_{P\beta} = 15,1 + 0,03T.$$

a) Thiết lập các biểu thức ΔH_T^0 và ΔG_T^0 theo T đối với sự chuyển pha trên?

b) Gọi r là tỷ lệ của độ tan của dạng tan tốt hơn với dạng tan kém hơn ở nhiệt độ T. Người ta nhận thấy rằng r không phụ thuộc vào dung môi. Dạng thù hình nào dễ tan hơn? Chứng minh rằng có thể tính ΔG_T^0 theo r bằng các giả thiết đơn giản có thể được làm rõ?

c) Giá trị của r bằng bao nhiêu ở 368,5K? ở 313K tìm được r = 1,20. Tính ΔG_{313}^0 và so sánh với giá trị tìm được ở câu a?

Đáp số: a) $\Delta H_T^0 = -523 + 2,1T - 0,005T^2$; $\Delta G_T^0 = -523 + 12T - 2,1T \ln T + 0,005T^2$.

b) $\Delta G_T^0 = -\frac{RT}{8} \ln r.$

c) Ở 368,5K: $r = 1$; $\Delta G_{313}^0 = -59 \text{KJ.mol}^{-1}$.

Nếu tính ΔG_{313}^0 theo biểu thức ở câu a thì bằng -54KJ.mol^{-1} .

$\Rightarrow$ Sự phù hợp của hai giá trị này là khá tốt.

Bài 103.

Quá trình chuyển dạng thù hình từ lưu huỳnh mặt thoi sang lưu huỳnh đơn là thuận nghịch ở $95,4^\circ\text{C}$. Nhiệt chuyển pha của lưu huỳnh ở nhiệt độ này là $0,72 \text{Kcal.mol}^{-1}$. Xác định biến thiên entropi của quá trình đó?

Đáp số: $\Delta S = 1,95 \text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Bài 104.

Cho bảng số liệu sau:

Tên chất	$U_{\text{định hướng}}$	$U_{\text{cảm ứng}}$	$U_{\text{Khuyếch tán}} (\text{Kcal.mol}^{-1})$
Ar	0	0	2,03
NH ₃	3,18	0,370	3,52.
HCl	0,79	0,24	4,02

Tính năng lượng mạng lưới của tinh thể: Ar, NH₃, HCl?

III.2.5. Bài tập tổng hợp.

Đề thi học sinh giỏi Casio

Bài 105.

Vì sao tinh thể vừa có tính đồng nhất vừa có tính dị hướng?

Bài 106.

Cho sơ đồ chuyển trạng thái sau:



- Điều kiện xảy ra sự chuyển trạng thái?

- Khi nào $A_{\text{rắn}} = A'_{\text{rắn}}$ và $A_{\text{rắn}} \neq A'_{\text{rắn}}$.

Bài 107.

Trong bốn giới hạn về liên kết trong phân tử, hãy cho biết loại liên kết, đơn vị cấu trúc, ví dụ, đặc điểm về cấu trúc và tính chất của từng loại tinh thể (ion, nguyên tử, kim loại, phân tử)?

Bài 108.

Theo nguyên lý sắp xếp khít nhất có thể có những trường hợp nào trong việc sắp xếp các đơn vị cấu trúc tạo mạng tinh thể?

Bài 109.

Hợp chất AgBr có khiếm khuyết nào là chủ yếu, tại sao?

Bài 110.

Vì sao khi nuôi tinh thể NaCl bằng phương pháp nuôi trong dung dịch nước thì tùy theo điều kiện sẽ thu được các tinh thể NaCl có hình dạng khác nhau?

Bài 111.

Chứng minh phương trình Bragg? Điều kiện Bragg?

Bài 112.

Chiếu một chùm tia X với bước sóng $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ vào tinh thể 1 chất, góc nhiễu xạ cấp 1 đo được là $22,7^\circ$. Tính khoảng cách d trong tinh thể chất đó?

Đáp số: $d = 2,001 \text{ \AA}$.

Bài 113.

Từ nhiệt độ phòng đến 1185K, sắt tồn tại ở dạng Fe_α với cấu trúc lập phương tâm khối; từ 1185K đến 1667K ở dạng Fe_γ với cấu trúc lập phương tâm mặt. Ở 293K, sắt có khối lượng riêng $d = 7,874 \text{ g.cm}^{-3}$.

a) Tính bán kính nguyên tử sắt?

b) Tính khối lượng riêng d' của Fe ở 1250K (bỏ qua ảnh hưởng không đáng kể do sự giãn nở nhiệt)?

Thép là hợp kim của Fe và C , trong đó một số khoảng trống giữa các nguyên tử Fe bị chiếm bởi nguyên tử C . Trong lò luyện thép (lò thổi) sắt dễ nóng chảy khi chứa 4,3% C về khối lượng. Nếu được làm lạnh nhanh thì các nguyên tử C vẫn được phân tán trong mạng lưới lập phương nội tâm, hợp kim gọi là martensite cứng và giòn. Kích thước của tế bào sơ đẳng Fe_α không đổi.

c) Hãy tính số nguyên tử trung bình của C trong mỗi tế bào cơ bản của Fe_α với hàm lượng của C là 4,3%?

d) Hãy tính khối lượng riêng của martensite?

Hướng dẫn giải:

a) Khối lượng mol nguyên tử Fe bằng 56g.

Khối lượng riêng của Fe : $d = 7,874 \text{ g.cm}^{-3}$.

Vậy 1 mol Fe có thể tích là: $V = \frac{m}{d} = \frac{56}{7,874} = 7,112 \text{ cm}^3$.

Mỗi tế bào lập phương nội tâm có hai nguyên tử $Fe \Rightarrow$ thể tích tế bào cơ bản:

$$V_{tb} = \frac{7,112 \cdot 2}{6,023 \cdot 10^{23}} = 2,362 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$\Rightarrow$ cạnh của tế bào lập phương : $a = \sqrt[3]{V_{tb}} = 2,869 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

Ta đã biết với cấu trúc lập phương nội tâm:

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{2} = 1,242 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1,242 \text{ \AA}.$$

b) Ở 1250K sắt tồn tại dạng Fe_γ với cấu trúc lập phương mặt tâm, khi

đó hằng số mạng a' sẽ bằng:
$$a' = \frac{4r}{\sqrt{2}} = 3,513 \text{ \AA}.$$

$\Rightarrow$ Thể tích của một tế bào cơ bản Fe_γ : $V = 43,355 \text{ \AA}^3$.

Với cấu trúc lập phương mặt tâm nên mỗi tế bào có 4 nguyên tử Fe. Do đó, khối lượng riêng:

$$d' = \frac{m}{V} = \frac{4 \cdot 56}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 43,355 \cdot 10^{-24}} = 8,578 \text{ g.cm}^{-3}.$$

c) Trong 100g martensite có 4,3g C (tức là có 0,36mol C) và có 95,7g Fe (tức là có 1,71mol Fe). Điều đó có nghĩa là, ứng với 1 nguyên tử Fe có $0,36/1,72 = 0,21$ nguyên tử C.

Mỗi tế bào cơ bản Fe_α có hai nguyên tử Fe $\Rightarrow$ có trung bình là 0,21.2 = 0,42 nguyên tử C. Vì nguyên tử không chia sẻ được nên một cách hợp lý hơn, ta nói cứ 12 tế bào cơ bản có: $0,42 \cdot 12 = 5$ nguyên tử C.

d) Khối lượng của mỗi tế bào cơ bản sẽ bằng tổng khối lượng của hai nguyên tử Fe và 0,42 nguyên tử C, vậy:

$$m_{tb} = \frac{56 \cdot 2 + 0,42 \cdot 12}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,938 \cdot 10^{-22} \text{ g}.$$

$\Rightarrow$ Khối lượng riêng của martensite:

$$d = \frac{m_{tb}}{V_{tb}} = \frac{1,938 \cdot 10^{-22}}{2,362 \cdot 10^{-23}} = 8,205 \text{ g.cm}^{-3}.$$

Bài 114.

Mono oxit sắt có cùng cấu trúc tinh thể như NaCl, nhưng đó là một hợp chất không hợp thức, nghĩa là nó không ứng với công thức FeO. Người ta đề nghị hai công thức Fe_{1-x}O (cấu trúc lập phương tâm mặt của các ion O^{2-} nhưng tất cả các lỗ bát diện không bị chiếm hết Fe^{2+}) hay FeO_{1+y} (cấu trúc lập phương tâm mặt của các ion Fe^{2+} với một sự dư O^{2-}) để giải thích sự thiếu Fe^{2+} so với O^{2-} .

Để lựa chọn giữa hai công thức này người ta nghiên cứu một oxit sắt chứa 76,57% sắt (phần trăm về khối lượng) mà tỷ trọng $d = 5,70 \text{ g.cm}^{-3}$ và cạnh của tế bào $a = 0,431 \text{ nm}$.

Tính các khối lượng m_x , m_y của tế bào tinh thể cho hai công thức được đề nghị và từ đó rút ra các tỷ trọng d_x , d_y . Chứng minh rằng, công thức đúng là Fe_{1-x}O và tính x?

Hãy cho biết Fe_{1-x}O thuộc loại khiếm khuyết nào? Chỉ rõ sự trung hoà điện của tế bào tinh thể chứa ít ion Fe^{2+} hơn ion O^{2-} được bảo đảm như thế nào?

Hướng dẫn giải:

Monooxit sắt hợp thức được mô tả bằng cấu trúc lập phương tâm mặt của các ion O^{2-} với tất cả các lỗ bát diện bị chiếm bởi các ion Fe^{2+} , do đó có 4 FeO trong một tế bào cơ bản. Ta có hai giả thiết:

- Fe_{1-x}O : không phải tất cả các lỗ bát diện đều bị chiếm bởi các ion Fe^{2+} , ta nói có sự khuyết cation.

Phần trăm oxi bằng: $100\% - 76,57\% = 23,43\%$.

Nếu gọi m_x là khối lượng của tế bào này, ta có thể viết:

$$\frac{4.16}{m_x \cdot N} = 0,2343.$$

Vì một tế bào có khối lượng m_x chứa một khối lượng oxi bằng $4.16/N$.

Tính được: $m_x = 4,54.10^{-22}\text{g}$.

Khối lượng riêng tương ứng: $d_x = \frac{m_x}{a^3} = 5,67\text{g.cm}^{-3}$.

- FeO_{1+y} : tế bào của cấu trúc này chứa 4 nguyên tử Fe:

$$\Rightarrow \frac{4.55,8}{Nm_y} = 0,7657.$$

$$\Leftrightarrow m_y = 4,84.10^{-22}\text{g}.$$

Khối lượng riêng tương ứng: $d_y = \frac{m_y}{a^3} = 6,05\text{g.cm}^{-3}$.

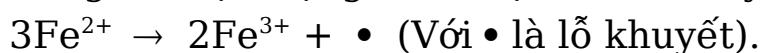
Ta có giá trị thực nghiệm $d = 5,7\text{g.cm}^{-3}$ nên giả thiết thứ nhất đúng hơn $\rightarrow$ công thức đúng của oxit không hợp thức phải là Fe_{1-x}O .

Ta tính tỷ lệ phần trăm của Fe và O:

$$\frac{76,57}{23,24} = \frac{(1-x).55,8}{16} \Rightarrow x = 0,06.$$

Cuối cùng ta có công thức: $\text{Fe}_{0,94}\text{O}$.

Sự không hợp thức là do sự khuyết cation gây ra, sự khuyết này được gọi là khiếm khuyết Schottky. Tính trung hoà điện được bảo đảm nếu chấp nhận rằng có một lượng nhất định Fe^{2+} chuyển sang Fe^{3+} :



Do đó, đối với oxit Fe_{1-x}O ta có thể viết: $[\text{Fe}_{1-3x}^{2+}\text{Fe}_{2x}^{3+}\bullet_x]\text{O}^{2-}$.

Bài 115.

Ở nhiệt độ cao MgCO_3 (tt) phân huỷ theo phản ứng sau:



Các số liệu nhiệt động của các chất ở 25°C như sau:

	MgCO ₃ (tt)	MgO(tt)	CO ₂ (k)
$\Delta H_s^0 (KJ.mol^{-1})$	-1096,21	?	-393,51
$\Delta G_s^0 (KJ.mol^{-1})$		-1029,26	-569,57 -394,38
$C_p^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})$	75,52	37,41	37,13.

a) Tính bậc tự do của hệ cân bằng, từ kết quả thu được rút ra kết luận gì?

b) Tính nhiệt sinh chuẩn của MgO(tt) và K_P của phản ứng ở 25°C? Biết ΔH_{298}^0 của phản ứng là 101,46 KJ.mol⁻¹.

c) Thiết lập các phương trình $\Delta H_T^0 = f(T)$ và $\Delta G_T^0 = f(T)$ (thừa nhận rằng C_p^0 là hằng số đối với nhiệt độ)?

Hướng dẫn giải:

a) $F = K - n + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$. Suy ra: $P_{CO_2} = f(T)$.

b) $\Delta H_{298,s}^0 (MgO,tt) = 101,46 + 393,51 - 1096,01 = -601,24 (KJ.mol^{-1})$.

$\Delta G_{298,s}^0 (MgO,tt) = -569,57 - 394,38 + 1029,26 = 65,31 (KJ.mol^{-1})$.

$\Rightarrow K_P = \exp\left(\frac{-65310}{8,314.298}\right) = 3,56.10^{-12}$.

c) $\Delta C_p^0 = 37,41 + 37,13 - 75,52 = -0,98 (J.K^{-1}.mol^{-1})$.

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT$$

$$= 101460 - 0,98(T - 298)$$

$$= 101752,02 - 0,98T (J.mol^{-1}).$$

Ta có: $\frac{\Delta G_T^0}{T} - \frac{\Delta G_{298}^0}{298} = \int_{298}^T -\frac{\Delta H_T^0}{T^2} dT$.

$\Rightarrow \Delta G_T^0 = 101752,02 - 127,872 T + 0,98T.lnT (J.mol^{-1})$.

Bài 116.

Tính bậc tự do của các hệ cân bằng:



3.135. Tính hiệu ứng nhiệt Q_x của phản ứng hình thành tinh thể $Al_2(SO_4)_3$ từ tinh thể Al_2O_3 và khí SO_3 , ở $P = 1 \text{ atm}$ và $T = 298 \text{ K}$? Biết rằng nhiệt tiêu chuẩn của Al_2O_3 , SO_3 , $Al_2(SO_4)_3$ theo thứ tự bằng: 1669,792; 395,179; 3434,980 (KJ.mol⁻¹).

Đáp số: 579,651 KJ.mol⁻¹.

Bài 117.

Các chất: kim cương, photpho trắng và đen, nước đá, KCl, Mg, thuộc loại mạng tinh thể nào?

Bài 118.

Hãy xếp từng chất vào từng nhóm tinh thể và giải thích điểm chảy của chúng?

- K (62⁰C), KCl (790⁰C).
- SnCl₂ (873⁰C), SO₂ (-73⁰C).
- Kr (-169⁰C), Ar (-190⁰C).
- Fe (1535⁰C), Ca (810⁰C).
- SiC (2973⁰C), CS₂ (-109⁰C).

Bài 119.

C và Si đều thuộc nhóm IVA, cả hai đều tạo thành oxit có công thức tổng quát AB_2 (SiO_2 và CO_2). Tuy vậy, SiO_2 và CO_2 có tính chất vật lý rất khác nhau. Giải thích hiện tượng này như thế nào?

Bài 120.

Có nhận xét gì về số phối trí của các nguyên tử trong các tinh thể kim loại, ion, phân tử, nguyên tử?

Bài 121.

Tinh thể CsI có cấu trúc lập phương tâm khối với cạnh a là $4,45 \text{ \AA}$, $r_{Cs^+} = 1,69 \text{ \AA}$. Hãy tính r_I^- , độ đặc khít và khối lượng riêng của CsI (tt)?

Đáp số: $2,16 \text{ \AA}$; 77,4%; $4,9 \text{ g.cm}^{-3}$.

Bài 122.

Cho phương trình phản ứng: $Li_{(k)} + H_{(k)} \rightarrow Li_{(k)}^+ + H_{(k)}^-$ (1).

a) Tính năng lượng của quá trình (1) khi 2 ion Li^+ và H^- ở rất xa nhau, không có tương tác tĩnh điện? Biết rằng năng lượng ion hoá thứ nhất của Li là 5,39 eV và năng lượng ái electron của H là -0,754 eV.

b) Ở khoảng cách nào giữa 2 ion thì lực hút tĩnh điện bù được năng lượng của quá trình (1), rút ra kết luận? Biết $r_{Li^+} = 0,60 \text{ \AA}$, $r_{H^-} = 2,08 \text{ \AA}$.

c) LiH có cấu trúc tinh thể kiểu NaCl, khối lượng riêng bằng $0,82\text{g.cm}^{-3}$.
 3. Tính cạnh a của ô mạng cơ sở?

Đáp số: a) $4,639\text{Å}$.

b) $R = 3,1 \text{ Å}^0 > r_{\text{Li}^+} + r_{\text{H}^-}$ nên có thể tạo thành tinh thể LiH.

c) $a = 4 \text{ Å}^0$.

Bài 123.

Sử dụng các số liệu sau để tính độ hoà tan (mol.l^{-1}) của CaCO_3 (canxit) và CaCO_3 (aragonit) trong nước ở 25°C :

$\Delta H_{298,s}^0$ (KJ.mol^{-1}): $\text{Ca}^{2+}.\text{aq} = -542,8$; $\text{CO}_3^{2-}.\text{aq} = -677,1$

CaCO_3 (canxit) = $-1206,9$; CaCO_3 (aragonit) = $-1207,1$.

S_{298}^0 ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$): $\text{Ca}^{2+}.\text{aq} = -53,1$; $\text{CO}_3^{2-}.\text{aq} = -56,9$;

CaCO_3 (canxit) = $92,9$; CaCO_3 (aragonit) = $88,7$.

Đáp số: -Độ tan của CaCO_3 (canxit) khoảng $6,92 \cdot 10^{-5}\text{M}$.

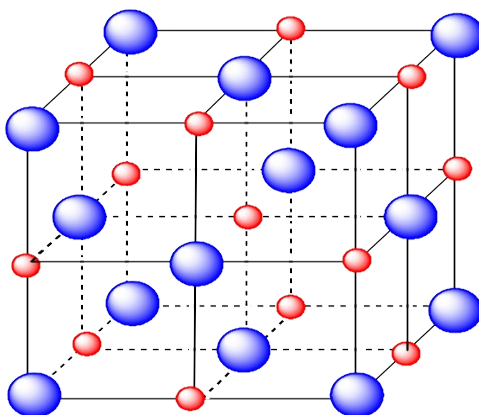
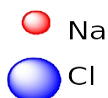
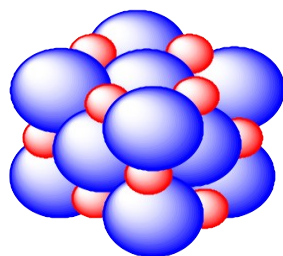
-Độ tan của CaCO_3 (aragonit) khoảng $8,56 \cdot 10^{-5}\text{M}$.

Bài 124.

Tinh thể NaCl có cấu trúc lập phương tâm mặt của các ion Na^+ , còn các ion Cl^- chiếm các lỗ trống tám mặt trong ô mạng cơ sở của các ion Na^+ , nghĩa là có 1 ion Cl^- chiếm tâm của hình lập phương. Biết cạnh a của ô mạng cơ sở là $5,58 \text{ Å}^0$. Khối lượng mol của Na và Cl lần lượt là $22,99 \text{ g/mol}$; $35,45 \text{ g/mol}$. Cho bán kính của Cl^- là $1,81 \text{ Å}^0$. Tính :

a) Bán kính của ion Na^+ . b) Khối lượng riêng của NaCl (tinh thể).

Giải:



Các ion Cl^- xếp theo kiểu lập phương tâm mặt, các cation Na^+ nhỏ hơn chiếm hết số hốc bát diện. Tinh thể NaCl gồm hai mạng lập phương tâm mặt lồng vào nhau. Số phối trí của Na^+ và Cl^- đều bằng 6.

Số ion Cl^- trong một ô cơ sở: $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$

Số ion Na^+ trong một ô cơ sở: $12 \cdot \frac{1}{4} + 1 \cdot 1 = 4$

Số phân tử NaCl trong một ô cơ sở là 4

a. Có: $2 \cdot (r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}) = a = 5,58 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \rightarrow r_{\text{Na}^+} = 0,98 \cdot 10^{-8} \text{ cm};$

b. Khối lượng riêng của NaCl là:

$$D = (n \cdot M) / (N_A \cdot V_{\text{ô}}) \rightarrow D = [4 \cdot (22,29 + 35,45)] / [6,02 \cdot 10^{23} \cdot (5,58 \cdot 10^{-8})^3]$$

$$D = 2,21 \text{ g/cm}^3;$$

Bài 125.

Phân tử CuCl kết tinh dưới dạng lập phương tâm diện. Hãy biểu diễn mạng cơ sở của CuCl.

a) Tính số ion Cu^+ và Cl^- rồi suy ra số phân tử CuCl chứa trong mạng tinh thể cơ sở.

b) Xác định bán kính ion Cu^+ .

$$\text{Cho: } D(\text{CuCl}) = 4,136 \text{ g/cm}^3; r_{\text{Cl}^-} = 1,84 \text{ Å}; \text{ Cu} = 63,5; \text{ Cl} = 35,5$$

Giải:

Các ion Cl^- xếp theo kiểu lập phương tâm mặt, các cation Cu^+ nhỏ hơn chiếm hết số hốc bát diện. Tinh thể CuCl gồm hai mạng lập phương tâm mặt lồng vào nhau. Số phối trí của Cu^+ và Cl^- đều bằng 6

Số ion Cl^- trong một ô cơ sở: $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$

Số ion Cu^+ trong một ô cơ sở: $12 \cdot \frac{1}{4} + 1 \cdot 1 = 4$; Số phân tử CuCl trong một ô cơ sở là 4.

Khối lượng riêng của CuCl là:

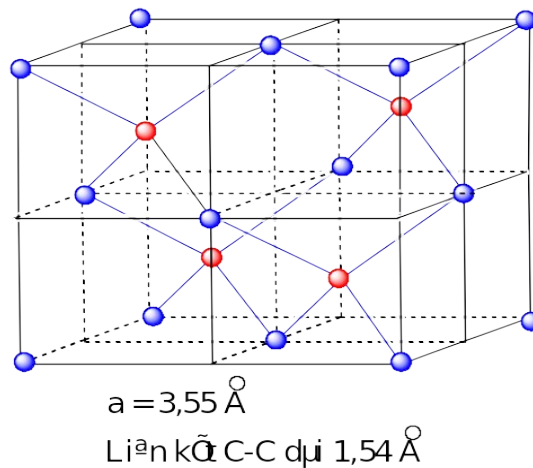
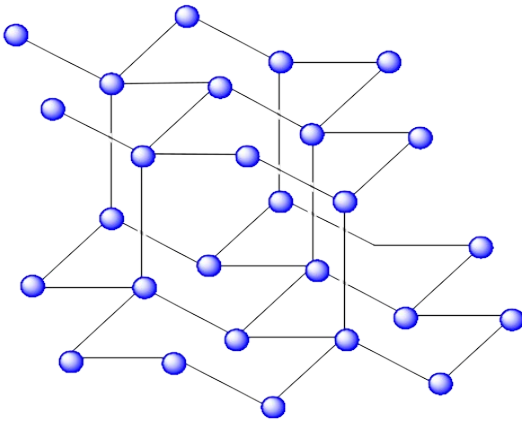
$$D = (n \cdot M) / (N_A \cdot a^3) \rightarrow a = 5,42 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (a \text{ là cạnh của hình lập phương})$$

$$\text{Có: } 2 \cdot (r_{\text{Cu}^+} + r_{\text{Cl}^-}) = a = 5,42 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \rightarrow r_{\text{Cu}^+} = 0,87 \cdot 10^{-8} \text{ cm};$$

Bài 126.

- a) Hãy vẽ sơ đồ mô tả cấu trúc của một tế bào sơ đẳng của kim cương.
- b) Biết hằng số mạng $a = 3,55 \text{ \AA}$. Hãy tính khoảng cách giữa một nguyên tử C và một nguyên tử C láng giềng gần nhất. Mỗi nguyên tử C như vậy được bao quanh bởi mấy nguyên tử ở khoảng cách đó?
- c) Hãy tính số nguyên tử C trong một tế bào sơ đẳng và khối lượng riêng của kim cương.

Giải:



a. * Các nguyên tử C chiếm vị trí các đỉnh, các tâm mặt và một nửa số hốc tứ diện. Số phối trí của C bằng 4 (Carbon ở trạng thái lai hoá sp^3).

* Mỗi tế bào gồm $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 = 8$ nguyên tử

* Khoảng cách giữa một nguyên tử Carbon và một nguyên tử carbon láng giềng gần nhất là: $2r = d/4$; với d là đường chéo của hình lập phương $d = a\sqrt{3}$.

$$\rightarrow 2r = a\sqrt{3}/4 = 1,51 \cdot 10^{-8} \text{ cm};$$

b. Mỗi nguyên tử carbon được bao quanh bởi 4 nguyên tử carbon bên cạnh.

c. Khối lượng riêng của kim cương:

$$D = \frac{nM}{N_A \cdot V} = \frac{8 \cdot 12011}{6,0210^{23} \cdot (3,5 \cdot 10^8)^3} = 3,72 \text{ g/cm}^3$$

Bài 127.

Pb có khối lượng riêng là $11,34 \text{ g/cm}^3$ ở 20°C . Khối lượng mol của Pb là $207,21 \text{ g/mol}$. Trong tinh thể nguyên tử Pb có số phối trí là 12.

a. Tính r_{Pb} .

b. Hỏi Pb kết tinh theo loại mạng tinh thể nào biết rằng thể tích mỗi tế bào tinh thể là $11,837 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$?

Bài 128. NaCl kết tinh theo mạng lập phương.

a. Hãy tính số ion Na^+ và số ion Cl^- có trong 1 tế bào tinh thể muối NaCl.

b. Tính khối lượng riêng của tinh thể NaCl.

Cho: Bán kính ion $\text{Na}^+ = 0,98 \text{ \AA}$; $\text{Cl}^- = 1,82 \text{ \AA}$.

M Na = 22,989 đvC; Cl = 35,453 đvC.

Hướng dẫn giải.

Tinh thể NaCl kết tinh theo mạng lập phương nên trong mỗi tế bào có 4 ion Na^+ và 4 ion Cl^- .

Chiều dài cạnh tế bào NaCl = $(0,98 + 1,82) \times 2 = 5,60 \text{ \AA}$.

Khối lượng 1 tế bào NaCl = $\frac{(22,989 + 35,453) \times 4}{6,023 \cdot 10^{23}} = 38,832 \cdot 10^{-23} \text{ gam}$.

Thể tích 1 tế bào = $(5,60 \cdot 10^{-8})^3 = 175,616 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

Khối lượng riêng của tinh thể NaCl = $D_{\text{NaCl}} = \frac{38,832 \cdot 10^{-23}}{175,616 \cdot 10^{-24}} = 2,211 \text{ g/cm}^3$

Ghi chú: Số ion Na^+ và ion Cl^- trong tế bào lập phương NaCl (xem hình 11):

Ion Na^+ : $\left(\frac{1}{4} \text{ ion } \text{Na}^+ \text{ ở giữa mỗi cạnh}\right) \times 12 \text{ cạnh} = 3 \text{ ion } \text{Na}^+$
ở tâm của hình lập phương có = 1 ion Na^+

Ion Cl^- : $\left(\frac{1}{8} \text{ ion } \text{Cl}^- \text{ ở mỗi góc}\right) \times 8 \text{ góc} = 1 \text{ ion } \text{Cl}^-$
 $\left(\frac{1}{2} \text{ ion } \text{Cl}^- \text{ ở mỗi mặt}\right) \times 6 \text{ mặt} = 3 \text{ ion } \text{Cl}^-$

Bài 129.

a) Hãy vẽ sơ đồ cấu trúc của mạng lưới tinh thể CsCl.

b) Mỗi tế bào sơ đẳng có mấy ion Cs^+ và mấy ion Cl^- ?

c) Hãy tính khối lượng của mỗi tế bào (Cs=132,905; Cl=35,453).

Bài 130.

KBr kết tinh trong mạng lưới giống như mạng lưới NaCl.

a) Hãy vẽ sơ đồ cấu trúc của một tế bào sơ đẳng KBr.

b) Một tế bào sơ đẳng có mấy ion K^+ và mấy ion Br^- ?

c) Hãy tính khối lượng riêng của KBr. Cho biết cạnh của tế bào sơ đẳng $a = 6,56 \text{ \AA}$; K = 39,098; Br = 79,904.

Bài 131.

Tính độ dài cạnh a của ô mạng cơ sở của tinh thể NaCl. Biết khối lượng riêng của NaCl bằng $2,163 \text{ g/cm}^3$; $\text{Na}=22,99$; $\text{Cl}=35,453$.

Bài 132.

Tính bán kính ion Cs^+ với giả thiết là trong tinh thể CsCl, các ion tiếp xúc nhau dọc theo đường chéo của ô mạng cơ sở. Biết bán kính ion Cl $1,81\text{\AA}$ và độ dài cạnh ô mạng cơ sở CsCl bằng $4,121\text{\AA}$.

Bài 133.

Ở 18°C , khối lượng riêng của KCl bằng $1,9893 \text{ g/cm}^3$, độ dài cạnh ô mạng cơ sở (xác định bằng thực nghiệm) là $6,29082\text{\AA}$. Dùng những giá trị của các nguyên tử lượng để tính số Avogadro. ($\text{K}=39,098$; $\text{Cl}=35,453$).

Bài 134.

a) Cho biết cấu trúc của tinh thể đồng là lập phương tâm diện. Hãy mô tả cấu trúc của một tế bào sơ đẳng bằng hình vẽ.

b) Hãy cho biết số nguyên tử Cu ứng với một tế bào sơ đẳng.

c) Hãy tính khối lượng của mỗi tế bào sơ đẳng. (cho $\text{Cu} = 63,54$).

Bài 135.

Vonfram tạo ra các tinh thể lập phương tâm khối. Khối lượng riêng của W là $19,3 \text{ g/cm}^3$.

a) Hãy tính độ dài ô mạng cơ sở. ($W = 183,8$).

b) Tính khoảng cách ngắn nhất từ một nguyên tử W đến một nguyên tử láng giềng gần nhất. Mỗi nguyên tử W bao quanh bởi bao nhiêu nguyên tử như vậy, số phối trí của W là bao nhiêu ?

Bài 136.

Kim loại Paladi kết tinh trong mạng lưới lập phương tâm diện. Cạnh của tế bào sơ đẳng $a = 3,88\text{\AA}$ ở 20°C .

a) Hãy vẽ cấu trúc của tế bào sơ đẳng.

b) Cho biết số nguyên tử Pd trong một tế bào sơ đẳng.

c) Tính khoảng cách ngắn nhất giữa 2 nguyên tử Pd.

d) Có bao nhiêu nguyên tử láng giềng gần nhất (có khoảng cách bằng khoảng cách ngắn nhất trên) bao quanh một nguyên tử đã cho.

e) Tính khối lượng riêng của Pd ($\text{Pd} = 106,4$).

Bài 137.

a) Hãy vẽ sơ đồ mô tả cấu trúc của một tế bào sơ đẳng của kim cương.

b) Cạnh của tế bào $a = 3,5\text{\AA}$. Hãy tính khoảng cách giữa một nguyên tử C và một nguyên tử C láng giềng gần nhất.

c) Mỗi nguyên tử C như vậy được bao quanh bởi mấy nguyên tử ở khoảng cách đó.

d) Hãy tính số nguyên tử C trong một tế bào sơ đẳng và khối lượng riêng của kim cương. ($\text{C}=12,011$).

Bài 138.

Cho thông số tinh thể của các tế bào lập phương của 2 cấu trúc tinh thể của sắt:

$a = 0,286 \text{ nm}$ đối với sắt α (hệ lập phương tâm khối)

$a = 0,356 \text{ nm}$ đối với sắt γ (hệ lập phương tâm mặt)

Tính bán kính nguyên tử sắt trong mỗi loại cấu trúc.

Tính tỉ trọng của sắt trong mỗi loại cấu trúc.

Cho $\text{Fe} = 55,8 \text{ g/mol}$.

Đề thi học sinh giỏi khu vực, quốc gia và quốc tế

Bài 139.

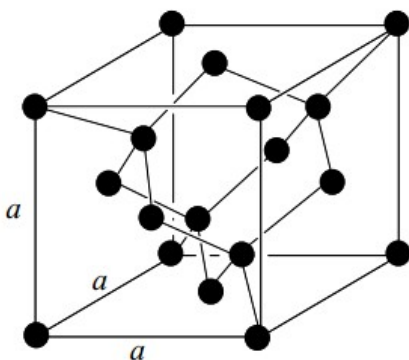
Tính dẻo và dễ uốn cong của kim loại là những đặc tính cực kì quan trọng trong xây dựng hiện đại. Dạng bền nhiệt động của thiếc kim loại ở 298K và áp suất thường là thiếc trắng. Loại thiếc này có các tính chất cơ học điển hình của kim loại và vì vậy có thể sử dụng làm vật liệu xây dựng. Ở nhiệt độ thấp hơn, thiếc xám, một loại thù hình của thiếc trắng lại bền nhiệt động hơn. Bởi vì thiếc xám giòn hơn nhiều so với thiếc trắng, vì vậy các thành phần xây dựng bằng thiếc nếu để lâu ở nhiệt độ thấp sẽ trở nên hư hại, dễ gãy. Bởi vì sự hư hại này tương tự như một loại bệnh, nên người ta gọi sự hư hại này là “bệnh dịch thiếc”.

a) Sử dụng bảng số liệu dưới đây, tính nhiệt độ tại đó thiếc xám cân bằng với thiếc trắng (tại áp suất 1 bar = 10^5 Pascal).

Chất	$\Delta H^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$S^0 \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
Thiếc xám	-2,016	44,14
Thiếc trắng	0	51,18

b) Thiếc trắng có ô mạng cơ sở khá phức tạp, ở dạng bốn phương, $a = b = 583,2 \text{ pm}$ và $c = 318,1 \text{ pm}$ với 4 nguyên tử Sn trong 1 ô mạng cơ sở. Tính khối lượng riêng của thiếc trắng theo g/cm^3 .

c) Cho rằng thiếc xám có cấu trúc lập phương tâm mặt được gọi là *cấu trúc kim cương* (hình dưới)



Khảo sát một mẫu thiếc xám bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (sử dụng bức xạ $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 154,18 \text{ pm}$). Góc phản xạ nhỏ nhất, gây bởi sự nhiễu xạ từ họ các mặt phẳng (111), được quan sát thấy ở $2\theta = 23,74^\circ$. Tính khối lượng riêng của thiếc xám theo g/cm^3 .

d) Áp suất tại đáy thung lũng Mariana Trench của Thái Bình Dương là 1090 bar. Nhiệt độ cân bằng sẽ thay đổi cụ thể như thế nào tại áp suất đó? Giả sử tại áp suất đó, 2 dạng thù hình của thiếc nằm cân bằng với nhau? Trong các tính toán, cho rằng năng lượng E, entropy S và thể tích mol phân tử của cả 2 dạng thiếc không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Hướng dẫn giải

a. Hai pha thiếc nằm cân bằng với nhau nếu $\Delta G^0 = 0$ cho Sn(trắng) $\rightarrow$ Sn(xám)

Từ đó dễ dàng tìm được $T = 13,2^\circ\text{C}$.

b. Thể tích của 1 ô mạng cơ sở dạng bốn phương là $583,2 \text{ pm} \times 583,2 \text{ pm} \times 318,1 \text{ pm} = 1.082.10^8 \text{ pm}^3 = 1,082.10^{-22} \text{ cm}^3$. Vì 1 ô mạng cơ sở có 4 nguyên tử Sn, từ đó tính được khối lượng riêng của thiếc trắng là $7,287 \text{ g.cm}^{-3}$.

c. Từ định luật Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$. Với góc phản xạ nhỏ nhất, $n = 1 \rightarrow d = \lambda/(2\sin\theta) = 374.8 \text{ pm}$. Khoảng cách giữa các mặt (111) gần nhau nhất trong ô mạng cơ sở lập phương là $a\sqrt{3}$ với a là độ dài cạnh ô mạng cơ sở. Như vậy, $a = d\sqrt{3} = 649.1 \text{ pm}$, $V = a^3 = 2,735 \text{ pm}^3 = 2,735.10^{-22} \text{ cm}^3$. Theo hình vẽ, có 9 nguyên tử Sn trong 1 ô mạng cơ sở $\rightarrow$ khối lượng riêng của thiếc xám là $5,766 \text{ g.cm}^{-3}$.

d. Về mặt định tính, khi tăng áp suất, sẽ làm tăng tính ổn định của pha rắn. Vì khối lượng riêng thiếc trắng lớn hơn đáng kể so với thiếc xám do vậy thiếc trắng bền hơn ở áp suất cao, cho nên nhiệt độ tại đó thiếc xám tự chuyển thành thiếc trắng sẽ giảm đi.

Về định lượng, ta có: $\Delta H^\circ = \Delta E^\circ + \Delta(pV) = \Delta E^\circ + p\Delta V$ (cho phản ứng tại một áp suất không đổi)

Khi áp suất thay đổi, ΔH° cho sự chuyển pha cũng thay đổi

$$\Delta H^\circ_{1090 \text{ bar}} = \Delta E^\circ + (1090 \text{ bar})\Delta V$$

$\Delta H^\circ_{1090 \text{ bar}} = \Delta H^\circ_{1 \text{ bar}} + (1089 \text{ bar})\Delta V$ (*) (dựa vào giả thiết, E và V không phụ thuộc T)

Theo các kết quả các câu trước, thể tích mol của thiếc trắng và xám lần lượt là 16,17 và $20,43 \text{ cm}^3/\text{mol} \rightarrow \Delta V = 4,26 \text{ cm}^3/\text{mol} = 4,26.10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Thay vào hệ thức (*) thu được:

$$\Delta H^\circ_{1090 \text{ bar}} = \Delta H^\circ_{1 \text{ bar}} + 464 \text{ J/mol} \quad (2*)$$

Do nhiệt độ cân bằng $T_{\text{eq}} = \Delta H^\circ/\Delta S^\circ$ (3*), do vậy thay thế (2*) và các giá trị $\Delta H^\circ_{1 \text{ bar}}$, $\Delta S^\circ_{1 \text{ bar}}$ vào (3*) tìm được $T_{\text{eq}, 1090 \text{ bar}} = -52,8^\circ\text{C}$.

Kết quả này cho thấy, ở những nhiệt độ thấp của đáy đại dương dạng thù hình bền của thiếc là thiếc trắng vì ở đó ứng với áp suất cao hơn

Bài 140.

Tantan (Ta) có khối lượng riêng là $16,7 \text{ g/cm}^3$, kết tinh theo mạng lập phương với cạnh của ô mạng cơ sở là $3,32 \text{ \AA}$.

a. Trong mỗi ô cơ sở đó có bao nhiêu nguyên tử Ta ?

b. Tantan kết tinh theo kiểu mạng lập phương nào ? Cho $M_{Ta} = 180,95$ g/mol

Hướng dẫn giải

a) $3,32 \text{ \AA} = 3,32 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

Thể tích ô cơ sở của Ta là: $V = (3,32 \cdot 10^{-8})^3 = 36,6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

Khối lượng của ô cơ sở là:

$m = 36,6 \cdot 10^{-24} \cdot 16,7 = 611,22 \cdot 10^{-24} \text{ g}$

Gọi n là số nguyên tử Ta trong một ô cơ sở. Khối lượng một nguyên tử Ta là:

$m_{Ta} = \frac{611,22 \cdot 10^{-24}}{n} \text{ g}$

$\Rightarrow M_{Ta} = m_{Ta} \cdot N = \frac{611,22 \cdot 10^{-24}}{n} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = \frac{367,95}{n}$

Mà khối lượng mol của Ta là $M_{Ta} = 180,95 \text{ g/mol} \Rightarrow \frac{367,95}{n} = 180,95 \Rightarrow n = 2$

b) Vì $n = 2$ nên Ta kết tinh theo kiểu mạng tinh thể lập phương tâm khối.

Bài 141.

Muối LiCl kết tinh theo mạng tinh thể lập phương tâm diện. Ô mạng cơ sở có độ dài mỗi cạnh là 0,514 nm. Giả thiết ion Li^+ nhỏ đến mức có thể xảy ra sự tiếp xúc anion - anion và ion Li^+ được xếp khít vào khe giữa các ion Cl^- .

1. Hãy vẽ hình một ô mạng cơ sở LiCl.

2. Tính độ dài bán kính của mỗi ion Li^+ , Cl^- trong mạng tinh thể?

3. Xác định khối lượng riêng của tinh thể LiCl. Biết $\text{Li} = 6,94$; $\text{Cl} = 35,45$.

Hướng dẫn giải

1. Vẽ ô mạng cơ sở của LiCl

2. Vì có sự tiếp xúc anion - anion nên $4r_{\text{Cl}^-} = a\sqrt{2} \Rightarrow r_{\text{Cl}^-} = 1,82 \cdot 10^{-10} \text{ (m)}$

Vì ion Li^+ được xếp khít vào khe giữa các anion Cl^- nên

$2(r_{\text{Cl}^-} + r_{\text{Li}^+}) = a \Rightarrow r_{\text{Li}^+} = 7,53 \cdot 10^{-11} \text{ (m)}$

3. Mỗi ô mạng tinh thể chứa 4 phân tử LiCl nên ta có:

$$D_{\text{LiCl}} = \frac{m}{V} = \frac{4 \cdot (6,94 + 35,45)}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (5,14 \cdot 10^{-8})^3} = 2,074 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

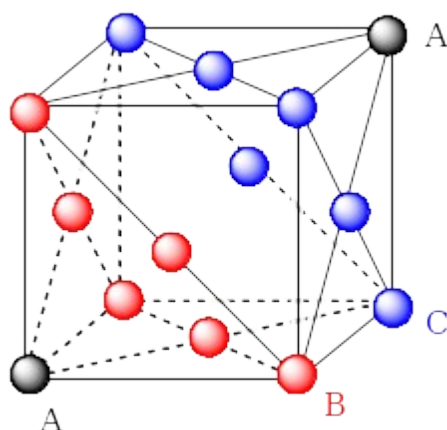
Bài 142.

Trong mạng tinh thể của Beri borua, nguyên tử Bo kết tinh ở mạng lưới lập phương tâm mặt và trong đó tất cả các hốc tứ diện đã bị chiếm bởi nguyên tử beri. Khoảng cách ngắn nhất giữa 2 nguyên tử Bo là $3,29 \text{ \AA}$.

1. Vẽ hình biểu diễn sự chiếm đóng của nguyên tử Bo trong một ô mạng cơ sở.
2. Có thể tồn tại bao nhiêu hốc tứ diện, hốc bát diện trong một ô mạng? Từ đó cho biết công thức thực nghiệm của hợp chất này (công thức cho biết tỉ lệ nguyên tử của các nguyên tố). Trong một ô mạng cơ sở có bao nhiêu đơn vị công thức trên?
3. Cho biết số phối trí của Be và Bo trong tinh thể này là bao nhiêu?
4. Tính độ dài cạnh a_0 của ô mạng cơ sở, độ dài liên kết Be-B và khối lượng riêng của beri borua theo đơn vị g/cm^3 . Biết Be: 10,81 ; Bo 9,01

Hướng dẫn giải

1.



2.

Có 8 hốc tứ diện, và 4 hốc bát diện.

Mỗi nguyên tử Be chiếm một hốc tứ diện nên trong một ô mạng có 8 nguyên tử Be.

$$N_B = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$$

$N_B : N_{Be} = 1:2$ nên công thức thực nghiệm của hợp chất này là Be_2B .

3.

Số phối trí của Be = 4; số phối trí của B = 8

4.

$$a_0 \sqrt{2} = 2 \cdot 3,29 \quad a_0 = 4,65 \text{ \AA}$$

$$\text{Độ dài liên kết Be-B} = \frac{1}{4} a_0 \sqrt{3} = 2,01 \text{ \AA}$$

$$\rho = m/V = \frac{8 \cdot 9,01 + 4 \cdot 10,81}{(4,65 \cdot 10^{-8})^3} \cdot \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,90 \text{ gam/cm}^3$$

Bài 143.

Bán kính ion của Ba^{2+} và O^{2-} lần lượt là 134 pm và 140 pm. Giả sử khi tạo thành tinh thể, không có sự biến đổi bán kính các ion.

BaO có mạng tinh thể kiểu NaCl. Hãy tính khối lượng riêng của BaO (g/cm^3) theo lý thuyết. Cho nguyên tử khối của Ba là 137,327 và của oxi là 15,999.

Hướng dẫn giải

BaO có kiểu mạng giống với tinh thể NaCl, tức là ở mạng lập phương tâm diện của O^{2-} và Ba^{2+} lồng vào nhau $\rightarrow$ có 4 phân tử BaO trong một tế bào cơ sở.

Thể tích của một tế bào cơ sở:

$$V_{tb} = (2 \times 134 \cdot 10^{-10} + 2 \times 140 \cdot 10^{-10})^3 = 1,64567 \cdot 10^{-22} \text{ (cm}^3\text{)}.$$

$$\text{Khối lượng của một phân tử BaO: } m = \frac{137,327 + 15,999}{6,023 \cdot 10^{23}} = 2,54567 \cdot 10^{-22} \text{ (g)}.$$

Như vậy, khối lượng riêng của tinh thể BaO là :

$$d = \frac{4 \cdot m}{V_{tb}} = 6,1875 \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}. \text{ (Thực nghiệm là } 5,72 \text{ g/cm}^3\text{)}$$

Bài 144.

1. Tantan (Ta) có khối lượng riêng là $16,7 \text{ g/cm}^3$, kết tinh theo mạng lập phương với cạnh của ô mạng cơ sở là $3,32 \text{ \AA}$. Tantan kết tinh theo kiểu mạng lập phương nào ? Cho $M_{\text{Ta}} = 180,95 \text{ g/mol}$. *Học sinh không cần vẽ hình ở phần 1*

2. Muối florua của kim loại Ba có cấu trúc lập phương với hằng số mạng a . Trong mỗi ô mạng cơ sở, ion Ba^{2+} chiếm đỉnh và tâm các mặt của hình lập phương, còn các ion florua (F^-) chiếm tất cả các hốc tứ diện (tâm của các hình lập phương con với cạnh là $a/2$ trong ô mạng). Khối lượng riêng của muối Bari florua này là $4,89 \text{ g/cm}^3$.

a) Vẽ cấu trúc tế bào đơn vị (ô mạng cơ sở) của mạng tinh thể bari florua. Trong một tế bào đơn vị này có bao nhiêu phân tử BaF_2 ?

b) Tính số phối trí của ion Ba^{2+} và F^- trong tinh thể này. Cho biết số phối trí của một ion trong tinh thể là số ion trái dấu, gần nhất bao quanh ion đó.

c) Xác định giá trị của a (nm)? Cho M của $\text{F} = 19$; $\text{Ba} = 137,31 \text{ (g/mol)}$.

Hướng dẫn giải

$$1. \quad 3,32 \text{ \AA} = 3,32 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\text{Thể tích ô cơ sở của Ta là: } V = (3,32 \cdot 10^{-8})^3 = 36,6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Khối lượng của ô cơ sở là:

$$m = 36,6 \cdot 10^{-24} \cdot 16,7 = 611,22 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Gọi n là số nguyên tử Ta trong một ô cơ sở. Khối lượng một nguyên tử Ta là:

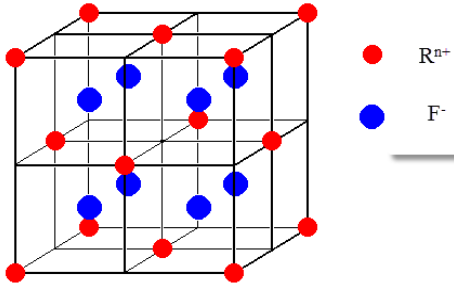
$$m_{\text{Ta}} = \frac{611,22 \cdot 10^{-24}}{n} \text{ g}$$

$$\Rightarrow M_{Ta} = m_{Ta} \cdot N = \frac{611,22 \cdot 10^{-24}}{n} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = \frac{367,95}{n}$$

Mà khối lượng mol của Ta là $M_{Ta} = 180,95 \text{ g/mol} \Rightarrow \frac{367,95}{n} = 180,95 \Rightarrow n = 2$

Vì $n = 2$ nên Ta kết tinh theo kiểu mạng tinh thể lập phương tâm khối 2.

a) Ô mạng cơ sở:



Trong một tế bào đơn vị BaF_2 có :

$$1 \times 8 \text{ ion } F^- \text{ và } 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ ion } Ba^{2+}$$

Do đó sẽ có 4 phân tử BaF_2 trong một tế bào đơn vị.

b) Số phối trí của ion Ba^{2+} là 8

Số phối trí của F^- là 4

Học sinh sai một ion giáo viên chấm không cho điểm

c) Khối lượng riêng fluorua tính theo công thức:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{4 \times \frac{M_{BaF_2}}{N_A}}{a^3} \Rightarrow a^3 = \frac{4 \times \frac{M_{BaF_2}}{N_A}}{d} = \frac{4 \times M_{BaF_2}}{d \times N_A}$$

$$a^3 = \frac{4 \times M_{BaF_2}}{d \times N_A} = \frac{4 \times (137,31 + 19 \times 2)}{4,89 \times 6,022 \cdot 10^{23}} = 2,38 \cdot 10^{-22} (\text{cm}^3)$$

$$\Rightarrow a = 6,2 \cdot 10^{-8} (\text{cm}) = 0,62 (\text{nm})$$

Bài 145.

Kim loại X tồn tại trong tự nhiên dưới dạng khoáng vật silicat và oxit. Oxit của X có cấu trúc lập phương với hằng số mạng $a = 507 \text{ nm}$, trong đó các ion kim loại nằm trong một mạng lập phương tâm diện, còn các ion O^{2-} chiếm tất cả các lỗ trống (hốc) tứ diện. Khối lượng riêng của oxit bằng $6,27 \text{ g/cm}^3$.

1. Vẽ cấu trúc tế bào đơn vị của mạng tinh thể của oxit.

2. Xác định thành phần hợp thức của oxit và số oxi hoá của X trong oxit. Cho biết công thức hoá học của silicat tương ứng (giả thiết $X_m(\text{SiO}_4)_n$).

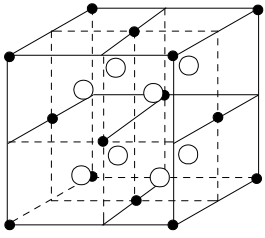
3. Xác định khối lượng nguyên tử của X và gọi tên nguyên tố đó.

Hướng dẫn giải

1.

Cấu trúc của tế bào đơn vị:

Mạng tinh thể ion: ion M^{n+} (●)
ion O^{2-} (○)



2.

- Trong 1 tế bào mạng có 4 ion kim loại **X** và 8 ion O^{2-} nên thành phần hợp thức của oxit là XO_2 .
- Từ công thức của oxit suy ra số oxi hoá của **X** bằng 4.
- Công thức hoá học của silicat $XSiO_4$.

3.

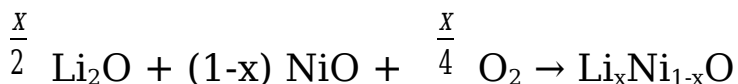
Đặt d là khối lượng riêng của oxit XO_2 , ta có:

$$d = \frac{4(MX + 2MO)}{N(A) \cdot V}$$

Suy ra $M(X) = \frac{1}{4} (d \cdot N(A) \cdot a^3 - 32) = 91,22$. Nguyên tố **X** là Ziconi Zr

Bài 146.

Niken (II) oxit có cấu trúc tinh thể giống mạng tinh thể natri clorua. Các ion O^{2-} tạo thành mạng lập phương tâm mặt, các hốc bát diện có các ion Ni^{2+} . Khối lượng riêng của Niken (II) oxit là $6,67 \text{ g/cm}^3$. Nếu cho Niken (II) oxit tác dụng với Liti oxit và oxi thì được các tinh thể trắng có thành phần $Li_xNi_{1-x}O$:



Cấu trúc mạng tinh thể của $Li_xNi_{1-x}O$ giống cấu trúc mạng tinh thể của NiO , nhưng một số ion Ni^{2+} được thay thế bằng các ion Liti và một số ion Ni^{2+} bị oxi hóa để đảm bảo tính trung hòa điện của phân tử. Khối lượng riêng của tinh thể $Li_xNi_{1-x}O$ là $6,21 \text{ g/cm}^3$.

Tính x (chấp nhận thể tích của ô mạng cơ sở không thay đổi khi chuyển từ NiO thành $Li_xNi_{1-x}O$).

Cho $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $Ni = 58,71$; $Li = 6,94$; $O = 16$.

Hướng dẫn giải

Trong một tinh thể, sự sắp xếp của các anion và các cation theo cấu trúc mạng lập phương tâm mặt. Các cation và anion nằm xen kẽ nhau. Một ô mạng cơ sở chứa 4 cation và 4 anion.

$$D_{NiO} = \frac{n \cdot M_{NiO}}{N_A \cdot a^3}$$

Tính cạnh a của ô mạng cơ sở của NiO :

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \times 74,71}{6,023 \cdot 10^{23} \times 6,67}} = 4,006 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$\text{Vậy: } 6,21 = \frac{4 \times [6,94x + (1-x) \cdot 58,71 + 16]}{6,023 \cdot 10^{23} \times (4,206 \cdot 10^{-8})^3} \Rightarrow x = 0,1.$$

Bài 147.

Kim loại M tác dụng với hiđro cho hiđrua MH_x ($x = 1, 2, \dots$). 1,000 gam MH_x phản ứng với nước ở nhiệt độ 25°C và áp suất 99,50 kPa cho 3,134 lít hiđro.

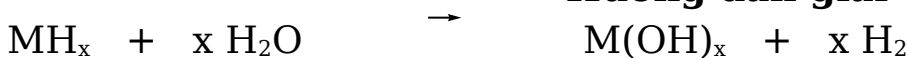
a) Xác định kim loại M.

b) Viết phương trình của phản ứng hình thành MH_x và phản ứng phân huỷ MH_x trong nước.

c) MH_x kết tinh theo mạng lập phương tâm mặt. Tính khối lượng riêng của MH_x .

Bán kính của các cation và anion lần lượt bằng $0,68 \text{ \AA}$ và $1,36 \text{ \AA}$.

Hướng dẫn giải

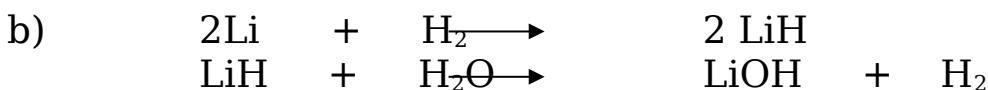


$$n(H_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{99,5 \cdot 10^3 \text{ N.m}^{-2} \times 3,134 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ N.m.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K}} = 0,1258 \text{ mol}$$

$$n(1g MH_x) = \frac{0,1258}{x} \rightarrow M = \frac{1g \times x}{0,1258 \text{ mol}}$$

x	M (MH_x)	M (M)	(M)
1	7,949 g.mol ⁻¹	6,941 g.mol ⁻¹	Liti
2	15,898 g.mol ⁻¹	13,882 g.mol ⁻¹	
3	23,847 g.mol ⁻¹	20,823 g.mol ⁻¹	
4	31,796 g.mol ⁻¹	27,764 g.mol ⁻¹	

a) Kim loại M là Liti



c) LiH kết tinh theo mạng lập phương tâm mặt tương tự như kiểu mạng tinh thể NaCl, ô mạng lập phương tâm mặt của Li^+ lồng vào ô mạng lập phương tâm mặt của H^- với sự dịch chuyển $a/2$.

$$\text{Do } \frac{r_{\text{Li}^+}}{r_{\text{H}^-}} = \frac{0,68}{1,36} = 0,5 > 0,4142 \text{ nên } a = 2(r_{\text{Li}^+} + r_{\text{H}^-})$$

$$\rho = \frac{4 M(\text{LiH})}{N_A a^3} = \frac{4 \times M(\text{LiH})}{N_A \times [2(r_{\text{Li}^+} + r_{\text{H}^-})]^3}$$

(a: cạnh ô mạng; r: bán kính).

$$\rho = \frac{4 \times 7,95 \text{ g.mol}^{-1}}{6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1} \times [2(0,68 + 1,36).10^{-8}]^3} = 0,78 \text{ g.cm}^{-3}$$

Bài 148.

Titan đioxit (TiO_2) được sử dụng rộng rãi trong các loại kem chống nắng bởi khả năng chống lại tia UV có hại cho da. Titan đioxit có cấu trúc tinh thể hệ bốn phương (hình hộp đứng đáy vuông), các ion Ti^{4+} và ion O^{2-} được phân bố trong một ô mạng cơ sở như hình bên.

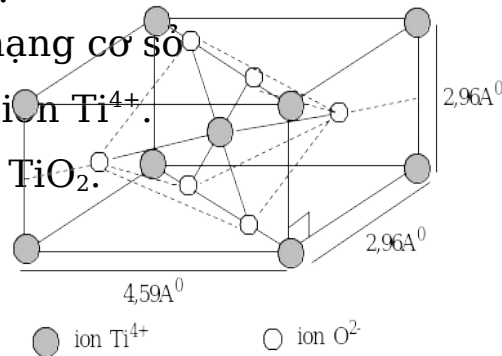
a. Xác định số ion O^{2-} , Ti^{4+} trong một ô mạng cơ sở

và cho biết số phối trí của ion O^{2-} và của ion Ti^{4+} .

b. Xác định khối lượng riêng (g/cm^3) của TiO_2 .

c. Biết góc liên kết trong TiO_2 là 90° .

Tìm độ dài liên kết Ti-O.



Hướng dẫn giải

a.

Số ion O^{2-} trong một ô mạng = $4.1/2 + 2.1 = 4$

Số ion Ti^{4+} trong một ô mạng = $8.1/8 + 1.1 = 2$

Số ion O^{2-} bao quanh ion Ti^{4+} là 6 $\Rightarrow$ số phối trí của Ti^{4+} là 6.

Số ion Ti^{4+} bao quanh ion O^{2-} là 3 $\Rightarrow$ số phối trí của O^{2-} là 3.

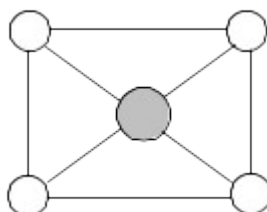
b. Thể tích ô mạng cơ sở

$$= 2,96.10^{-8} \cdot 2,96.10^{-8} \cdot 4,59.10^{-8} = 4,022.10^{-23} \text{ cm}^3$$

Khối lượng riêng,

$$D = \frac{[2.47,88 + 4.15,999] \text{ gam/mol}}{4,022.10^{-23} \text{ cm}^3} = 6,596 \text{ gam/cm}^3 \approx 6,6 \text{ gam/cm}^3$$

c. Ion Ti^{4+} là tâm của bát diện đều tạo bởi 6 ion O^{2-} .



$$2,96A^0$$

Độ dài liên kết Ti-O là $x \Rightarrow 2x = (2,96)^{1/2} \Rightarrow x = 0,86A^0$.

Bài 149.

Cho kim loại A tồn tại ở cả 2 dạng lập phương tâm khối và lập phương tâm diện. Khi A tồn tại ở dạng lập phương tâm khối thì khối lượng riêng của A là 15g/cm^3 . Hãy tính khối lượng riêng của A ở dạng lập phương tâm diện. Cho rằng bán kính của A như nhau trong cả 2 loại tinh thể.

Hướng dẫn giải

- Một ô mạng lập phương tâm khối:
 - Cạnh $a_1 = 4r/\sqrt{3}$
 - Khối lượng riêng $d_1 = 15\text{g/cm}^3$
 - Số đơn vị nguyên tử: $n_1 = 8 \cdot 1/8 + 1 = 2$
- Một ô mạng lập phương tâm diện:
 - Cạnh $a_2 = 2r\sqrt{2}$
 - Khối lượng riêng $d_2 (\text{g/cm}^3)$
 - Số đơn vị nguyên tử: $n_2 = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$
- $d = nM / (N_A \cdot V); \quad V = a^3$

Do đó:

$$d_1 : d_2 = (n_1 \cdot a_2^3) : (n_2 \cdot a_1^3) = [2 \cdot (2r\sqrt{2})^3] : [4 \cdot (4r/\sqrt{3})^3] = 0,919$$

$$\text{Suy ra: } d_2 = 16,32 \text{ g/cm}^3$$

Bài 150.

Iodua kali và iodua thali có các cấu trúc mạng lập phương, trong đó số phối trí của các ion K^+ và Tl^+ tương ứng là 6 và 8, bán kính ion $K^+ = 133 \text{ pm}$ và $Tl^+ = 147 \text{ pm}$.

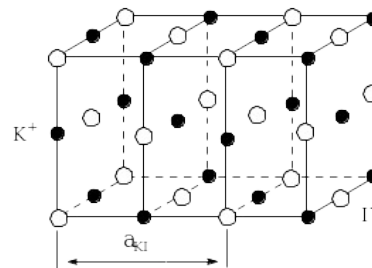
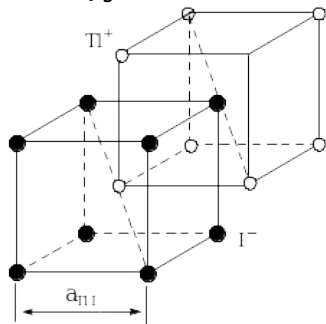
- a) Tính giá trị gần đúng bán kính ion I^- trong iodua kali ($a_{KI} = 706 \text{ pm}$)
- b) Xác định giá trị gần đúng thông số a (a_{TI}) của iodua thali
- c) Khảo sát bằng tinh thể học phóng xạ các đơn tinh thể iodua thali cho biết khoảng cách mạng lưới tương ứng với mặt phẳng nguyên tử chứa hai cạnh đối của ô mạng là 297 pm . Tính giá trị chính xác của thông số a_{TI} .
- d) Tính khối lượng riêng (theo kg/m^3) và độ chặt khít của hai loại iodua này.

Hướng dẫn giải

a) Cấu trúc kết tinh các halogenua kiềm MX kiểu lập phương đơn giản (như CsCl) hay lập phương tâm diện (như NaCl). Số phối trí cation M^+/M^+ là 6 trong CsCl và 12 trong NaCl và số phối trí M^+/X^- là 8 trong CsCl và 6 trong NaCl. Do đó các giá trị đã cho là 6 và 8 là của trường hợp K^+/I^- và $Tl^+/I^- \Rightarrow$ **cấu trúc kiểu CsCl cho TlI và kiểu NaCl cho KI.**

Trong cấu trúc kiểu CsCl: các ion I^- tạo một mạng lập phương đơn giản tương ứng với sự có mặt một ion I^- trong mỗi ô mạng. Các ion Tl^+ chiếm mọi lỗ lập phương C với cùng số lượng bằng nhau để thoả mãn điều kiện trung hoà điện. Các ion Tl^+ tạo tập hợp thứ hai, lập phương đơn giản P lệch với tập hợp của I^- bằng phép tịnh tiến một nửa đường chéo của lập phương (hình vẽ dưới) $\Rightarrow$ như vậy là có 1 mắt TlI trong ô mạng.

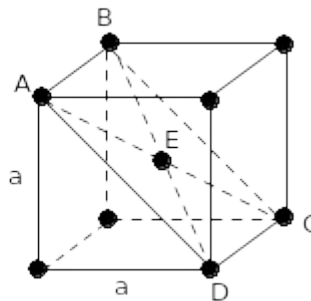
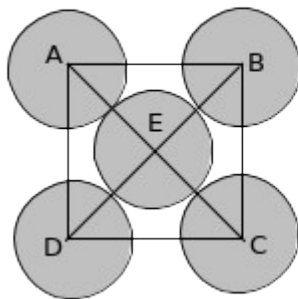
Trong cấu trúc kiểu NaCl: các ion I^- tạo một mạng lập phương tâm diện tương ứng với sự có mặt 4 ion I^- trong mỗi ô mạng. Các ion K^+ chiếm mọi lỗ bát diện với cùng số lượng bằng nhau để thoả mãn điều kiện trung hoà điện. Các ion K^+ tạo tập hợp thứ hai, lập phương tâm diện F lệch với tập hợp của I^- bằng phép tịnh tiến một nửa cạnh của lập phương (hình vẽ dưới) $\Rightarrow$ như vậy là có 4 mắt KI trong ô mạng.



Trong KI, các ion tiếp xúc trên các cạnh nên:

$$a_{(KI)} = 2(R_{K^+} + R_{I^-}) \Rightarrow R_{I^-} = \frac{1}{2} a_{(KI)} - R_{K^+} = \frac{706}{2} - 133 = \mathbf{220 \text{ pm}}$$

b) Các ion Tl^+ và I^- tiếp xúc trên đường chéo chính của lập phương:

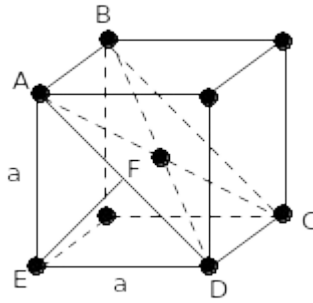


$$AD^2 = a^2 + a^2 = 2a^2 \Rightarrow BD^2 = AD^2 + a^2 = 3a^2 \Rightarrow BD = 2(R_{Tl^+} + R_{I^-}) = a$$

$\sqrt{3}$

$$a_{(Tl)} = \frac{2\sqrt{3}}{3} \times (R_{Tl^+} + R_{I^-}) = \frac{2\sqrt{3}}{3} \times (147 + 220) = \mathbf{424 \text{ pm}}$$

c) Khoảng cách mạng lưới là khoảng cách giữa gốc và mặt phẳng ABCD



trong hình vẽ sau:

Khoảng cách mạng là $d = EF = \frac{AD}{2} = a \frac{\sqrt{2}}{2} \Rightarrow a = \frac{2d}{\sqrt{2}} = \frac{2 \times 297}{\sqrt{2}} = 420 \text{ pm}$
d) * Với KI:

$$\text{Khối lượng riêng} = \frac{Z \times M_{KI}}{(a_{KI})^3 \times N_A}$$

$$= \frac{4(39+127) \times 10^{-3}}{(706 \times 10^{-12})^3 \times 6,022 \times 10^{23}} = 3,1334 \times 10^3 \text{ kg/m}^3.$$

$$\text{Độ chặt khít} = \frac{4 \left[\frac{4\pi}{3} (R_{K^+})^3 + \frac{4\pi}{3} (R_{I^-})^3 \right]}{(a_{KI})^3} = \frac{16\pi}{3} \times \frac{133^3 + 220^3}{706^3} = 0,619$$

* Với TlI:

$$\text{Khối lượng riêng} = \frac{Z \times M_{KI}}{(a_{KI})^3 \times N_A}$$

$$= \frac{1 \times (204+127) \times 10^{-3}}{(420 \times 10^{-12})^3 \times 6,022 \times 10^{23}} = 7,4189 \times 10^3 \text{ kg/m}^3.$$

$$\text{Độ chặt khít} = \frac{1 \times \left[\frac{4\pi}{3} (R_{Tl^+})^3 + \frac{4\pi}{3} (R_{I^-})^3 \right]}{(a_{TlI})^3} = \frac{4\pi}{3} \times \frac{147^3 + 220^3}{420^3} = 0,782$$

Bài 151.

Sự sắp xếp cấu trúc kiểu này được gọi là “lập phương tâm mặt”:

1. Hãy tính độ đặc khít của cấu trúc này và so sánh chúng với cấu trúc lập phương đơn giản.
2. Chỉ ra các lỗ tứ diện và bát diện ở cấu trúc trên. Tính số lượng các lỗ trong mỗi ô mạng cơ sở
3. Tính bán kính lớn nhất của nguyên tử X có thể “chui vào” các lỗ hổng tứ diện và bát diện.

Hướng dẫn giải

1. Trong cấu trúc sắp xếp chặt khít này thì nguyên tử này sẽ tiếp xúc với nguyên tử khác trên đường chéo cạnh. Độ dài đường chéo của một hình

vuông là $r\sqrt{2}$. Trong một ô mạng cơ sở có 4 nguyên tử (8 ở 8 đỉnh và 6 ở 6

mặt). Như vậy độ chặt khít được tính như sau:
$$\frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{(2r\sqrt{2})^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74 \text{ hay } 74\%$$

2.



Số lỗ hổng tứ diện là $8 \times 1 = 8$; bát diện là: $1 \times 1 + (1/4) \times 12 = 4$

Bài 152.

Bạc kim loại có cấu trúc tinh thể lập phương tâm diện. Bán kính nguyên tử của Ag và Au lần lượt là: $R_{Ag} = 144 \text{ pm}$; $R_{Au} = 147 \text{ pm}$.

a) Tính số nguyên tử Ag có trong một ô mạng cơ sở.

b) Tính khối lượng riêng của bạc kim loại.

c) Một mẫu hợp kim vàng - bạc cũng có cấu trúc tinh thể lập phương diện. Biết hàm lượng Au trong mẫu hợp kim này là 10%. Tính khối lượng riêng của mẫu hợp kim.

Hướng dẫn giải

a) - Ở mỗi đỉnh và ở tâm mỗi mặt đều có một nguyên tử Ag

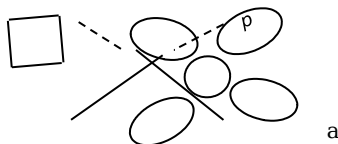
- Nguyên tử Ag ở đỉnh, thuộc 8 ô mạng cơ sở

- Nguyên tử Ag ở tâm của mỗi mặt, thuộc 2 ô mạng cơ sở

- Khối lập phương có 8 đỉnh, 6 mặt

$$\Rightarrow \text{Số nguyên tử Ag có trong 1 ô cơ sở là } 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$$

b) Gọi d là độ dài đường chéo của mỗi mặt, a là độ dài mỗi cạnh của một ô mạng cơ sở



Từ hình vẽ một mặt của khối lập phương tâm diện, ta có:

$$d = a\sqrt{2} = 4R_{Ag} \Rightarrow a = 2R_{Ag} = 2,144 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 407 \text{ (pm)}$$

$\Rightarrow$ Khối lượng riêng của Ag là:

$$\frac{4.108.10^{-3} kg}{(407.10^{-12})^3 \cdot m^3 \cdot 6,02.10^{23}} = 1,06.10^4 kg/m^3$$

c) Số nguyên tử Au, Ag có trong một ô mạng cơ sở là x và (4 - x)

$$10 = \frac{197x}{197x + 108(4-x)} \cdot 100 \Rightarrow x \approx 0,23$$

⇒ Nguyên tử khối trung bình của mẫu hợp kim là:

$$\bar{M} = \frac{108.3,77 + 197.0,23}{4} \approx 113,12$$

Bán kính nguyên tử trung bình của hợp kim là

$$\bar{R} = \frac{144(4-x) + 147x}{4} \approx 0,25$$

⇒ Độ dài cạnh của ô mạng cơ sở trong hợp kim là:

$$a_{hk} = a\bar{R}\sqrt{2} = \sqrt{2} \cdot \frac{144(4-x) + 147x}{2} = \frac{\sqrt{2}}{5} (576 + 3x)$$

$$\frac{\sqrt{2}}{2} (576 + 3.0,23) \approx 407,78 (pm)$$

⇒ Khối lượng riêng của mẫu hợp kim là:

$$\frac{4.113,12.10^{-3} kg}{(407,78.10^{-12})^3 \cdot m^3 \cdot 6,02.10^{23}} = 1,108.10^4 kg/m^3$$

Bài 153.

Trong các tinh thể Fe^α có cấu trúc lập phương tâm khối và có thể chứa các nguyên tử cacbon chiếm các mặt của ô mạng cơ sở

a. Nếu bán kính kim loại của sắt không có cacbon là 1,24 Å. Tính độ dài cạnh a của ô mạng cơ sở.

b. Nếu bán kính cộng hóa trị của cacbon là 0,77 Å. Hỏi độ dài cạnh a sẽ tăng lên bao nhiêu khi sắt ^α có chứa cacbon so với cạnh a khi sắt ^α nguyên chất ?

Hướng dẫn giải

a. Độ dài cạnh a của ô mạng cơ sở của sắt ^α là: $a = \frac{4r}{\sqrt{3}} = \frac{4 \times 1,24}{\sqrt{3}} = 2,86 \text{ Å}$

b. Khi sắt ^α có chứa cacbon, độ tăng chiều dài cạnh a của ô mạng cơ sở là

$$\Delta = 2 \times (r_{Fe^{\alpha}} + r_C) - a = 2(1,24 + 0,77) - 2,86 = 1,16 \text{ Å}$$

Bài 154.

Liti hiđrua LiH có cấu trúc tinh thể kiểu lập phương tâm diện.

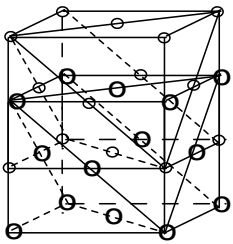
a) Hãy biểu diễn ô mạng cơ sở của tinh thể? Tính số phân tử LiH có trong một ô mạng cơ sở?

b/ Tính độ chặt khí của tinh thể LiH?

c) Cho bán kính của các cation và anion lần lượt là $0,76 \text{ \AA}$ và $1,36 \text{ \AA}$; $\text{Li} = 6,94$; $\text{H} = 1$. Tính khối lượng riêng của LiH (g/cm^3) ?

Hướng dẫn giải

a/ Hình vẽ:



Số ion Li^+ trong 1 đơn vị cấu trúc $= 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4 \Rightarrow$ số phân tử LiH trong một đơn vị cấu trúc $= 4$.

$$r(\text{Li}^+) = 0,76 \text{ \AA} ; r(\text{H}^-) = 1,36 \text{ \AA} ;$$

b/ Độ chặt khí =

$$\frac{4 \cdot \left(\frac{4}{3} \pi r^3 + \frac{4}{3} \pi r'^3 \right)}{(2r + 2r')^3} = 0,6494$$

$$\frac{4 \cdot \frac{(6,94 + 1)}{6,022 \cdot 10^{23}}}{(2r \cdot 10^{-8} + 2r' \cdot 10^{-8})^3} = 0,6919 \text{ g/cm}^3$$

c/ Khối lượng riêng

Bài 155.

Mỗi ô cơ sở của mạng lập phương tâm diện, mạng lập phương tâm khối, mạng lập phương đơn giản chứa bao nhiêu nguyên tử?

b. Tantan (**Ta**) có khối lượng riêng là $16,7 \text{ g/cm}^3$, kết tinh theo mạng lập phương với cạnh của ô mạng cơ sở là $3,32 \text{ Å}$.

- Trong mỗi ô cơ sở đó có bao nhiêu nguyên tử **Ta**.
- **Ta** kết tinh theo kiểu mạng lập phương nào.

Hướng dẫn giải

a. Mỗi ô cơ sở mạng lập phương tâm diện có: $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ nguyên tử.

Mỗi ô cơ sở mạng lập phương tâm khối có: $8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2$ nguyên tử.

Mỗi ô cơ sở mạng lập phương đơn giản có: $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ nguyên tử

b. Thể tích ô cơ sở của Ta $V = 3,32^3 \text{ Å}^3 = (3,32 \cdot 10^{-8})^3 \text{ cm}^3 = 36,6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Khối lượng ô cơ sở là: $m = 36,6 \cdot 10^{-24} \cdot 16,7 = 611,22 \cdot 10^{-24} \text{ g}$.

Gọi n là số nguyên tử Ta trong 1 ô cơ sở:

Khối lượng 1 nguyên tử Ta là: $m_{Ta} = \frac{611,22 \cdot 10^{-24}}{n} (\text{g})$

$M_{Ta} = 180,95$ nên $M_{Ta} = m_{Ta} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \Rightarrow n = 2$.

Vì $n = 2$ nên Ta kết tinh theo kiểu mạng lập phương tâm khối.